

UNIVERSIDADE DE LISBOA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

Departamento de Física



**Análise de Resíduos de Disparo de Armas
de Fogo por Microscopia Electrónica de
Varrimento / Espectroscopia de Dispersão
de Raios-X**

João Manuel Freire da Fonseca

MESTRADO EM ENGENHARIA FÍSICA

2009

UNIVERSIDADE DE LISBOA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

Departamento de Física



Análise de Resíduos de Disparo de Armas de
Fogo por Microscopia Electrónica de Varrimento
/ Espectroscopia de Dispersão de Raios-X

João Manuel Freire da Fonseca

MESTRADO EM ENGENHARIA FÍSICA

Orientadores:

Professora Doutora Maria Margarida Cruz

Coordenador Superior Investigação Criminal Carlos Farinha

2009

ÍNDICE

Sumário	4
1 Introdução	5
2 Resíduos de Disparo de Armas de Fogo	6
3 Técnicas experimentais	14
4 Recolha e análise	38
5 Conclusões	185
Anexo 1: Tabela de composições	185
Anexo 2: Fluxograma analítico	190
Anexo 3: Fluxograma comparação com cápsulas	190
Anexo 4: Tabela de conclusões	191
Bibliografia	195
Referências	196

DICATÓRIA

À minha família, o maciço central da minha vida.

AGRADEÇIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Direcção do Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária, por me ter dado a oportunidade de desenvolver este trabalho, bem como à Professora Doutora Margarida Cruz, pela sua disponibilidade e ajuda.

Em segundo lugar, aos meus colegas que, apesar de todos os dias contribuem materialmente para a prossecução da justiça, encontraram sempre disponibilidade quando necessitei da sua ajuda. Não elenco os seus nomes pois, sendo também amigos, já tive oportunidade de agradecer pessoalmente a estes Inspectores e Peritos.

Existe porém um a quem eu devo um público e sincero agradecimento. O Inspector Alves Cabrita é talvez uma das pessoas que mais sabe sobre armas e munições em Portugal e tem sido para mim, nos últimos anos, um mestre e um amigo, como tal mais uma vez lhe digo: Obrigado.

SUMÁRIO

O presente trabalho tem por objectivo dissertar sobre a análise de resíduos de disparo de armas de fogo por Microscopia Electrónica de Varrimento/Espectroscopia de Dispersão de Raios-X. Como tal, seguindo os cânones da ciência, começa-se por identificar e descrever as origens destes resíduos: as armas de fogo e as suas munições. Em seguida é explanada a Microscopia Electrónica de Varrimento, começando pelos princípios da óptica, e a Espectroscopia, abordando os seus fundamentos e as técnicas de discriminação da radiação X possíveis, comprimento de onda e energia.

Procurando realçar aspectos práticos, é feita uma avaliação das formas e zonas de deposição dos resíduos em causa bem como uma avaliação da eficácia com que podem ser recolhidos. Existindo escassas referências quantificadas, procura-se antes de mais um conjunto de números que constitua um ponto de partida para uma refinação futura.

Por último é efectuada a análise de um conjunto de 24 amostras representativas dos grupos de primários existentes. Os resultados obtidos permitem não só demonstrar o exposto como também revelam dados a ter em conta no trabalho diário com este tipo de prova material.

1 INTRODUÇÃO

Um dos desejos mais intrínsecos do homem é a prosperidade. Sendo sapiens, o homem rapidamente percebeu que para que pudesse prosperar necessitava de sistemas básicos. Estes, apesar de terem vindo a evoluir ao longo dos tempos, são na sua essência aquilo que hoje designamos por saúde, segurança, educação e justiça.

Um dos principais factores que permite ao homem viver numa sociedade próspera é a existência de regras, destas têm particular importância aquelas que se designam por leis. Estas leis, regendo condutas, não têm todas a mesma importância sendo então organizadas em termos de uma hierarquia ético-jurídica e aplicadas pelo sistema judicial.

No topo desta hierarquia estão as leis penais que estabelecem as condutas consideradas pela sociedade como crime. Lidando com os direitos, liberdades e garantias dos cidadãos, culminado com a preservação da vida humana, são de particular importância os crimes que atentam contra ela.

A correcta identificação dos actos e dos autores têm de ser objecto de procedimentos específicos. O conjunto destes procedimentos designa-se por processo penal sendo componente fundamental deste a investigação criminal.

Na sequência da Revolução Francesa o processo penal passa de inquisitório a acusatório. Tal, levou à natural evolução dos métodos de investigação criminal. No desenrolar desta evolução, a enumeração do Princípio de Locard* marcou a introdução das ciências nas metodologias de investigação criminal. Sendo actualmente não só o seu papel fundamental, como o verdadeiro garante dos direitos, liberdades e garantias.

Não será pois estranho que o primeiro laboratório forense, montado em 1910 em Lyon por Edmond Locard (1877-1966), formado em medicina e direito, tivesse como únicos equipamentos um microscópio e um espectrómetro.

Claramente houve uma grande evolução no conhecimento científico e nas técnicas e equipamentos disponíveis num laboratório forense actual. São vários os indícios passíveis de terem valor na investigação criminal, desde físicos, químicos, biológicos, geológico e outros. Este trabalho pretende dar uma contribuição directamente relacionada com os vestígios físicos que permitem a identificação do uso de armas de fogo na prática de crimes. É objectivo desta dissertação a **Análise de Resíduos de Disparo de Armas de Fogo por Microscopia Electrónica de Varrimento/Espectroscopia de Dispersão de Raios-X**.

Quando ocorre a deflagração de uma munição de arma de fogo, são produzidos diversos resíduos com origem nos vários elementos constituintes

* Princípio de Locard ou da transferência: quando duas entidades entram em contacto há transferência de vestígios entre si.

do sistema arma – munição. Apesar destes resíduos poderem ter origem nas ligas metálicas constituintes da arma ou nos elementos da munição como a escorva, a cápsula, a carga propulsora ou o projectil, apenas os que têm origem no primário contido na escorva são únicos pois apenas estes nunca foram detectados noutros enquadramentos.

Assim, este trabalho irá focar-se neste tipo de resíduos e na técnica que melhores resultados apresenta para a sua análise, a Microscopia Electrónica de Varrimento/Espectroscopia de Dispersão de Raios-X, conforme ficou originalmente demonstrado no Aerospace Report Nº ATR-77(7915)-3.

2 Resíduos de Disparo de Armas de Fogo

A principal característica que distingue o ser humano dos restantes animais é a sua capacidade para criar instrumentos que lhe permitam atingir objectivos para os quais não está naturalmente habilitado. Não sendo dotado de garras ou de uma força significativa que lhe permitisse caçar os animais dos quais dependia a sua alimentação e agasalho, o ser humano viu-se na necessidade de criar instrumentos que lhe possibilitassem ir de encontro às suas necessidades. Apesar de actualmente serem politicamente incorrectas, é um facto que as armas permitiram a sobrevivência do ser humano tanto como ferramenta auxiliar da sua subsistência como da sua defesa.

As armas permitem uma substancial vantagem sobre terceiros, em particular se forem armas de fogo, razão pela qual são frequentemente utilizadas na prática de crimes. Sendo um dos objectivos da investigação criminal a identificação dos sujeitos envolvidos na prática ilícita, torna-se fundamental identificar quais os vestígios materiais que podem resultar do uso de uma arma de fogo. Para tal é necessário compreender o seu funcionamento.

2.1 As armas de fogo

Considerando as armas de arquitectura moderna, surgidas após a criação do cartucho metálico em meados do séc. XIX, podemos considerar que uma arma de fogo é basicamente constituída por um cano de interior liso ou estriado e um mecanismo de disparo estando ambos montados num suporte, designado carcaça, que permite empunhá-la. A extremidade do cano junto ao mecanismo de disparo designa-se por câmara e é o local onde se encontra a munição a ser deflagrada.

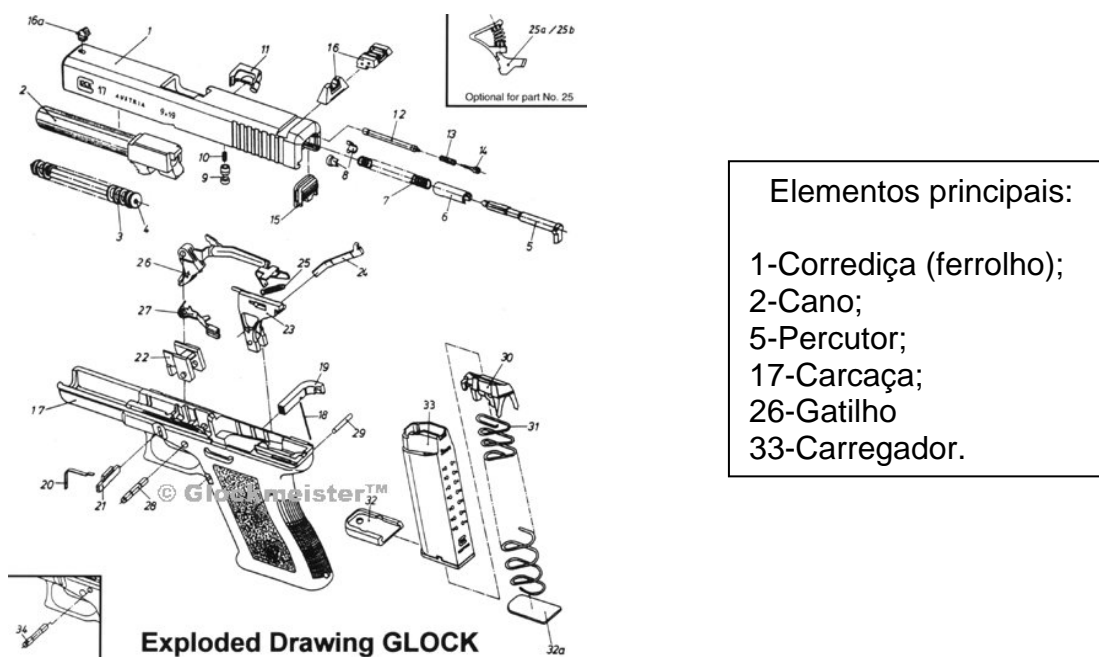


Figura 2.1: vista explodida de uma arma de fogo moderna. [Ref. 1]

As munições podem estar contidas num depósito, designado carregador, que alimenta a câmara a cada disparo, de forma automática ou manual. O mecanismo de disparo é constituído por uma peça de comando, designado gatilho, o qual está ligado a um conjunto de molas que accionam, directa ou indirectamente, um elemento, designado por percutor, responsável pela deflagração da munição. Para que o projectil contido na munição seja propulsado na direcção certa, a extremidade oposta à boca de fogo, a culatra, é fechada por um elemento designado ferrolho. Ligado a este ferrolho estão os dois elementos que permitem a extracção e injeção da cápsula da munição deflagrada, designados extractor e ejector.

Embora não sejam componentes da arma, são as munições que de facto fazem da arma uma arma de fogo. Originalmente, as armas de fogo não eram mais do que pequenos canhões de mão ou seja um tubo metálico fechado numa ponta no qual era introduzida uma carga propulsora (constituída por nitrato de potássio, carvão vegetal e enxofre – pólvora negra) e um projectil. Estes projecteis primordiais eram normalmente pequenas esferas rudimentares feitas de pedra ou de metais com baixos pontos de fusão, normalmente chumbo. Entre a carga propulsora e o projectil era necessário introduzir um vedante para maximizar o efeito da expansão dos gases resultantes da combustão da carga não permitindo a sua passagem para lá do projectil. Quando eram usados vários projecteis em simultâneo, o vedante servia também para evitar a fusão dos projecteis metálicos dentro do cano num fenómeno designado por embalamento. Na zona posterior do tubo existia um pequeno orifício, designado ouvido, através do qual a carga propulsora era inflamada com recurso a uma mecha de mão.



Figura 2.2: aspecto das primeiras armas de fogo. [Ref. 2]

Desde a introdução das primeiras armas de fogo no séc. XIV até ao início do séc. XIX, o princípio de funcionamento manteve-se essencialmente inalterado. Neste período, as várias evoluções ocorridas centraram-se na forma como a carga era incendiada. Deixou de ser necessária a mecha de mão tendo sido criados diversos mecanismos mecânicos que, por acção de um gatilho, transmitiam a energia suficiente para a ignição da carga propulsora. É fácil perceber que estas armas eram lentas, devido ao seu processo de carga, susceptíveis a condições climatéricas, pelo sistema de ignição e de propulsão, e pouco precisas, pois o movimento induzido ao projectil era apenas devido à força que o projectava para fora do cano.

Entre o final do séc. XV e o fim do séc. XIV, começaram a aparecer os primeiros canos estriados (sulcos helicoidais ao longo do cano) por forma a induzir uma rotação do projectil e obter uma maior precisão na sua trajectória.

2.2 As munições

No entanto, a grande evolução das armas decorre da apresentação do sistema Lefauchaux na Grande Exposição de Londres de 1851. Aproveitando a descoberta dos fulminatos metálicos e a criação das cápsulas de fulminante como elemento de ignição, Lefauchaux integrou num único elemento, designado cápsula, o sistema de ignição e da carga propulsora, fixando mecanicamente o projectil na extremidade aberta da cápsula.

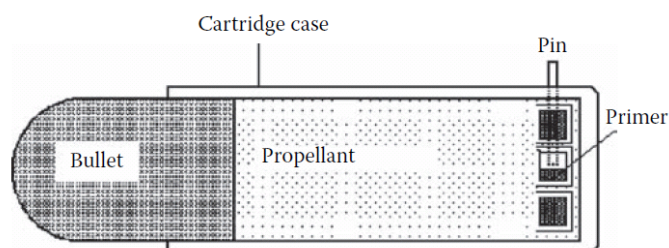


Figura 2.3: sistema Lefauchaux. [Ref. 3]

Para além da vantagem óbvia que representava na rapidez com que passava a ser possível carregar a arma, o sistema Lefauchaux permitia igualmente que as armas passassem a ser carregadas pela retaguarda.

Sendo a cápsula um cilindro constituído de uma liga de latão macio aberto apenas numa extremidade, a cápsula dilatava e fazia a obturação dos gases à retaguarda durante a combustão da pólvora. O projectil, com um diâmetro ligeiramente superior ao cano, contém os gases no interior do cano até à saída do projectil, maximizando a queima da carga propulsora.

A partir deste ponto, as grandes inovações residiram na forma como o primário é colocado na munição tendo sido primeiro criado o sistema de percussão anelar, com o primário aplicado no interior do bordo, e posteriormente o sistema de percussão central, com o primário contido numa cápsula, designada escorva, encastrada no centro da face posterior da cápsula (ver Fig. 2.4).

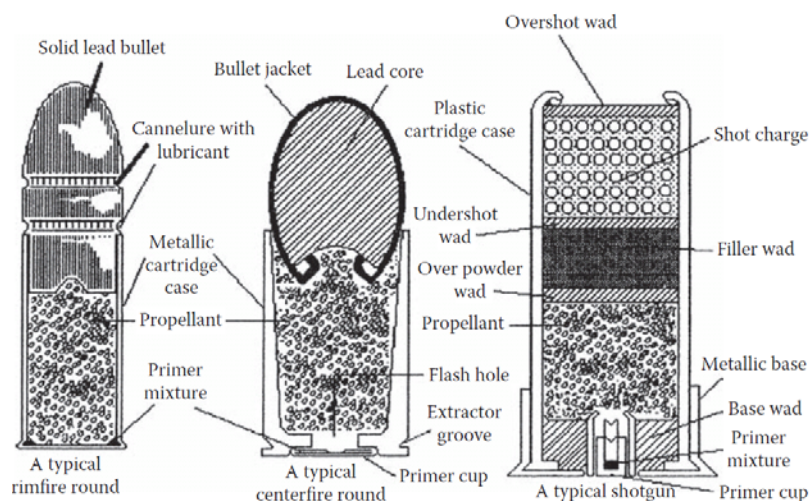


Figura 2.4: desenho das munições actualmente usadas. [Ref. 3]

2.3 Vestígios balísticos

Pode desde já identificar-se o primeiro conjunto de vestígios decorrentes do uso de uma arma de fogo. Podemos designar este conjunto por vestígios balísticos pois são habitualmente analisados no âmbito desta especialidade forense. Ao deflagrar uma munição, é gerada uma substancial pressão no interior da arma (a especificação NATO, M882, referente ao calibre 9x19mm indica uma pressão média de 1 900 bar). Tanto a cápsula da munição, como o exterior do projectil, são constituídos por ligas macias. Os elementos constituintes da arma que estão em contacto com as munições são constituídos por aços com diversos graus de dureza. Conjugando estes dados é simples concluir que quando ocorre um disparo ficam impressões de todos os contactos entre os elementos da arma e os elementos da munição.

Assim podemos encontrar nos elementos da munição:

- Marcas de carregador;
- Marcas da câmara;
- Marcas do percutor;
- Marcas da chapa de obturação (localizada no topo do ferrolho);
- Marcas do extrator;
- Marcas do ejector;
- Marcas do estriado.

Estas marcas permitem agregar univocamente a uma arma de fogo elementos munições deflagrados, cápsulas e projecteis, constituindo vestígios fundamentais em termos de prova material mas não permitem fazer a ligação entre o disparo e um sujeito. Para tal temos de identificar vestígios que ficam depositados sobre o autor do disparo.

2.4 Resíduos não identificativos

Conforme foi mencionado anteriormente, a deflagração de uma arma de fogo é um acto violento. Geram-se pressões de milhares de bar e temperaturas de milhares de graus Kelvin. Sendo uma arma constituída por diversas peças em movimento, existem folgas indispensáveis entre as peças. Através destas, bem como através das aberturas criadas pelo funcionamento da arma, são projectados, na sequência da deflagração, diversos resíduos com origem em todos os componentes constituintes do sistema que se irão depositar sobre as superfícies envolventes entre as quais naturalmente se conta o autor do disparo.



Fotografia 2.1: imagem da distribuição dos vestígios de um disparo. [Ref. 3]

Os componentes constituintes do sistema, até agora descritos, arma, cápsula e projectil são constituídos por ligas metálicas relativamente comuns. O ferro, o cobre, o zinco e o chumbo estão presentes em inúmeras aplicações o que implica que a detecção destes elementos num sujeito tem um valor probatório quase nulo. Assim para encontrar resíduos específicos a um disparo temos que investigar os componentes que nos restam: a carga propulsora e o primário.

As primeiras cargas propulsoras eram constituídas por pólvora negra, uma mistura de nitrato de potássio, carvão vegetal e enxofre com origens na China de Genghis Khan. Esta mistura apresentava diversos problemas graves como a susceptibilidade à humidade e a enorme nuvem de fumo que produziam. Em resposta aos vários problemas da pólvora negra surgem as pólvoras vivas ou pólvoras sem fumo. A primeira referência a este tipo de pólvoras é atribuída ao francês Vieille, em 1884, o qual criou um novo tipo de carga propulsora ao dissolver nitrocelulose numa mistura de éter e álcool. A este tipo de pólvora, também designada de base simples, seguiram-se as pólvoras de base dupla, desenvolvidas por Alfred Nobel, contendo nitroglicerina, e as pólvoras de base tripla, contendo nitroguanidina. Qualquer um destes tipos de pólvora pode ainda, dependendo do fabricante, conter aditivos, em pequenas percentagens, com diversas funções como por exemplo estabilização química, aumento de eficiência e identificação.

Tabela 2.1: componentes habitualmente encontrados nas pólvoras modernas.	
Função	Componente
Plastificante oxidante de alta energia	Nitroglicerina
Plastificante combustível	ftalatos, adipato de polyester ou uretano
Cristais orgânicos	Nitroguanidina
Estabilizadores	Difenilamina, 2-nitrofenilamina, dinitrotolueno, N-metil-p-nitroanilina, centralites ou acardites (e.g., N, N1-difenilureia)
Aditivos inorgânicos	giz, grafite, sulfato de potássio, nitrato de potássio, nitrato de bário
Metais em pó	Diversos
Corantes	Diversos de uso comum

Apesar dos elementos constituintes da carga propulsora poderem ser facilmente recolhidos e analisados, sofrem do mesmo problema que os componentes anteriormente mencionados. São mais ou menos comuns existindo diversas utilizações em outros produtos de qualquer uma das moléculas que podem constituir a carga propulsora. Assim não permitem associar inequivocamente o autor ao acto.

2.5 Resíduos identificativos

O elemento constituinte que resta é o primário contido na escorva.

Um dos marcos mais importantes na evolução das armas de fogo e suas munições deu-se no início do séc. XIX primeiro com o estudo dos fulminatos metálicos pelo Reverendo Alexander Forsyth e passado poucos anos pelo desenvolvimento das cápsulas de fulminante por parte de Joshua Shaw. É a partir destas cápsulas que são desenvolvidas as primeiras escorvas tendo como explosivo o fulminato de mercúrio e como oxidante o clorato de potássio. Com a introdução das cápsulas metálicas por volta de 1850 verificou-se a necessidade de substituir o fulminato de mercúrio por outro composto, já que o mercúrio originava a *amalgamação* do zinco, presente no latão. Nas forças armadas ocidentais os primários com mercúrio foram abandonados até aos primeiros anos do séc. XX tendo perdurado apenas mais alguns anos no mercado civil. O clorato de potássio também revelou ser problemático, pois causava a oxidação dos canos das armas mesmo após uma boa limpeza. Para colmatar ambos os problemas foi comercializado em 1928 pela firma RWS o primeiro primário Sinoxid no qual o papel do explosivo é desempenhado pelo estifanato de chumbo (substituindo o fulminato de mercúrio) e o papel de oxidante pelo nitrato de bário (substituindo o clorato de potássio).

Actualmente, no mundo ocidental usam-se essencialmente primários do tipo Sinoxid com a excepção das munições para uso em carreira de tiro interior. Para este tipo de utilização foram desenvolvidos primários por alguns fabricantes como a Dynamit Nobel AG que substitui o estifanato de chumbo por 2-diazo-4,6-dinitrofenol (diazole) e o nitrato de bário e o sulfito de antimónio por

uma mistura de peróxido de zinco e pó de titânio. Este tipo de primários, designados Sintox, apenas produz resíduos metálicos com titânio e zinco. Idealmente este tipo de primários é aplicado em munições cujos projecteis são totalmente encamisados, evitando a vaporização do chumbo que se encontra a descoberto na zona posterior dos projecteis do tipo FMJ habitualmente usados.

A evolução descrita deveu-se essencialmente a motivos económicos (a necessidade de reutilizar as cápsulas eliminou o fulminato mercúrio e a preservação dos canos eliminou o clorato de potássio) e, só no final do século passado, a motivos ambientais. Tendo tido um desenvolvimento diferente, a evolução das munições seguiu outro rumo nos antigos países de leste. A título de exemplo verifica-se que ainda hoje são fabricadas munições com cápsulas de ferro. Nestas economias o uso do fulminato de mercúrio perdurou até bastante tarde, não existindo uma prova clara que tenha sido completamente posto de lado. Ainda hoje é natural encontrar lotes de munições de leste com este tipo de primário. Dado o actual panorama de fabrico de munições existe também a hipótese real mas remota de encontrar munições ocidentais cujo fabrico foi subcontratado a fábricas de antigos países de leste podendo estas ter incorporado alguns primários com mercúrio.

Table 2.12 A brief history of primer development.

Date	Primer type	Primer composition
1898	US Krag cartridge	Potassium chlorate Antimony sulfide Glass powder
1901	German RWS	Mercury fulminate Barium nitrate Antimony sulfide Picric acid
1910	US Frankford Arsenal primer	Potassium chlorate Antimony sulfide Sulfur
1910	German RWS	Mercury fulminate Antimony sulfide Barium peroxide TNT (trinitrotoluene)
1911	Swiss military primer	Mercury fulminate Barium nitrate Antimony sulfide Barium carbonate
1917	US Winchester primer	Potassium chlorate Antimony sulfide Lead thiocyanate TNT (trinitrotoluene)
1927	US commercial primers	Mercury fulminate Barium nitrate Lead thiocyanate
1928	German RWS sinoxid primer	Lead styphenate Barium nitrate Antimony sulfide Calcium cilicide Tetrazine
1930	Herz/Rathburg non-mercuric primer	Nitro-amino-guanyl-tetrazine Lead styphenate Barium nitrate Antimony sulfide/calcium suicide
1940	American P-4 primer	Red phosphorous Barium nitrate Aluminium hydroxide
1943	British 0.455 military revolver	Mercury fulminate Sulfur Potassium chlorate Antimony sulfide Mealed black powder
1938 (approx)	American commercial primers	Lead styphenate Antimony sulfide Barium nitrate Tetrazine

Table 2.12 Continued

Date	Primer type	Primer composition
1962	Stabenate primer	Lead nitroaminotetrazole Lead styphenate Barium nitrate Antimony sulfide Aluminium dust Tetrazine
1983	Geco sintox primer	Zinc and titanium-based priming compound containing no lead compounds
1994/5	CCI Blazer, Speer	Strontium-based priming compound containing no lead compounds

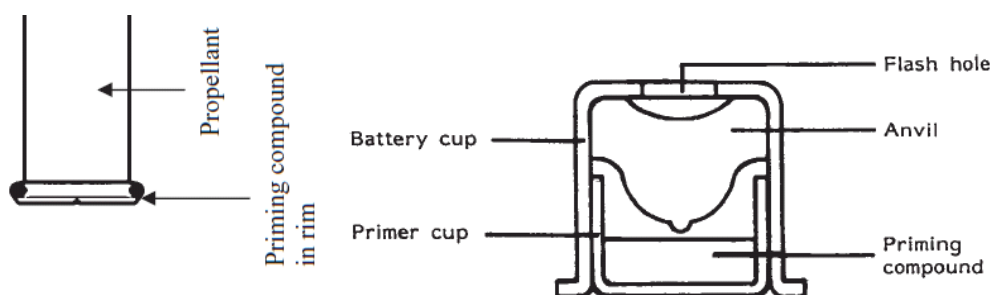
Figura 2.6: lista de primários e sua evolução histórica. [Ref. 2]

Em resumo, podemos afirmar que os primários têm três componentes básicos: um explosivo, um oxidante e um combustível, podendo conter diversos aditivos como abrasivos, sensibilizadores e ligantes. Existem várias composições disponíveis mas basicamente é possível encontrar seis tipos de primário:

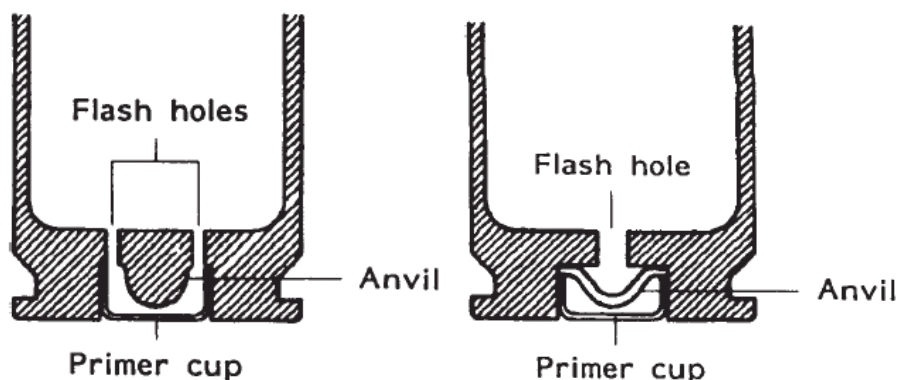
- Com mercúrio e corrosivos;
- Com mercúrio e não corrosivos;
- Sem mercúrio e corrosivos;
- Sem mercúrio e não corrosivos (tipo Sinoxid);
- Sem chumbo (tipo Sintox);
- Mistura.

Os quais podem ser encontrados em quatro tipos de configuração de escorva:

- Anelar (em munições de calibre .22);
- Bateria (em munições para armas de alma lisa, espingardas);
- Berdan;
- Boxer.



Figuras 2.7 e 2.8: escorvas do tipo anelar e bateria. [Ref. 2]



Figuras 2.9 e 2.10: escorvas do tipo Berdan e Boxer. [Ref. 2]

Conforme foi demonstrado pela primeira vez em meados da década de 1970, e confirmado por inúmeros estudos posteriores, os vestígios com origem no primário contido na escorva são únicos a um disparo de arma de fogo (quando conciliada a sua morfologia e composição). Assim temos finalmente a

resposta à questão colocada no início do capítulo ou seja um vestígio que permite associar univocamente resíduos encontrados num sujeito ou numa zona a um disparo de arma de fogo.

O National Institute of Law Enforcement and Criminal Justice, agência federal norte americana, estabeleceu em, 1974, um protocolo com a Aerospace Corporation para a realização de um estudo que permitisse responder à questão colocada no início do capítulo ou seja: quais os vestígios materiais que podem resultar do uso de uma arma de fogo. Foi feito um levantamento das técnicas usadas à data e do tipo de respostas obtidas bem como uma comparação entre os vestígios produzidos num disparo de arma de fogo e os vestígios que se podem encontrar na população em geral, tendo sido produzido um relatório final em 1977, o Aerospace Report n.º ATR-77(7915)-3.

Recorrendo, primeiro à técnica de Absorção Atómica, este estudo permitiu identificar a presença de uma combinação rara de elementos (chumbo, antimónio e bário) associada a um disparo de arma de fogo. Sendo esta técnica uma análise em volume a mesma não permitia descartar uma conjugação fortuita que justificasse a presença dos elementos em causa. Sabendo que, dadas as condições de formação, estes elementos tinham de estar ligados recorreu-se então à Espectroscopia de Dispersão de Raios-X acoplada à Microscopia Electrónica de Varrimento, uma técnica de análise pontual.

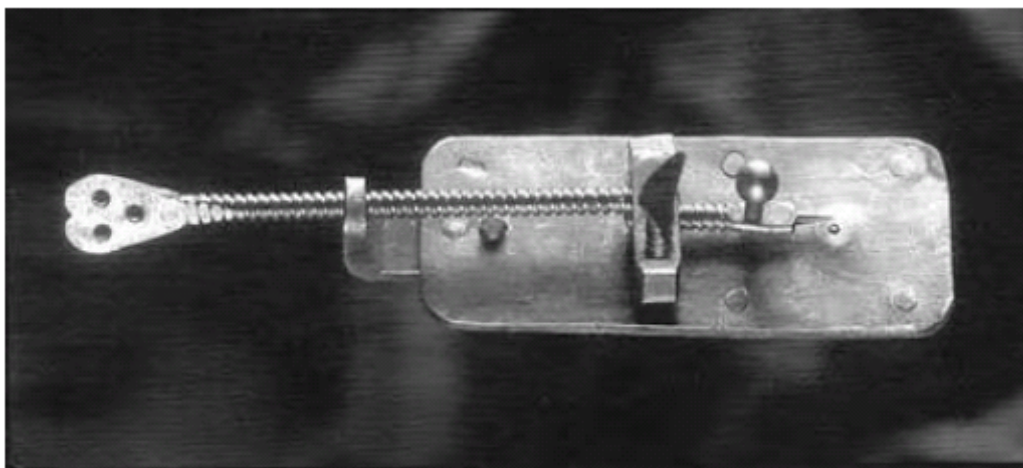
Sabendo que, dadas as condições de formação, estes elementos provenientes de um disparo estão ligados pode recorrer-se a uma técnica de análise elementar pontual: a Espectroscopia de Dispersão de Raios-X acoplada à Microscopia Electrónica de Varrimento. Esta técnica permite uma análise elementar associada a uma caracterização morfológica, e consequentemente ligar inequivocamente os vestígios produzidos por um disparo de arma de fogo, encontrados num sujeito ou superfície, a esse mesmo disparo.

3 Técnicas experimentais

3.1 Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)

3.1.1 Introdução

Ainda o homo não era sapiens e já a curiosidade lhe era intrínseca. Ver mais, ver melhor e perceber o que está ver, foram desejos que desde sempre acompanharam o homem. Foi certamente esta ânsia que levou o franciscano Roger Bacon (1215-1294) a sugerir a combinação de lentes para formar um telescópio (posteriormente concretizado pelo fabricante de óculos holandês Hans Lippershey (1587-1619)) ou à invenção do microscópio por Zacharias Janssen (1588-1632), tendo ficado para a história as primeiras observações efectuadas pelo pai da microbiologia o holandês Antonie van Leeuwenhoek (1632-1723).



Fotografia 3.1: microscópio usado por Antonie van Leeuwenhoek (1632-1723).
[Ref. 5]

Estes primeiros instrumentos rapidamente sofreram melhoramentos, como a introdução de lentes côncavas (no microscópio por parte de Francisco Fontana (1580-1656) e no telescópio por Johannes Kepler (1571-1630)) tendo as observações com estes instrumentos contribuído fortemente para a evolução da teoria científica subjacente. É Kepler que em 1611 publica a primeira grande obra sobre óptica intitulada *Dioptrics* à qual se seguiram os trabalhos de Willebord Snell (1591-1626), René Decartes (1596-1650), Pierre de Fermat (1601-1665), Robert Hooke (1635-1703) e Isaac Newton (1642-1727). Paralelamente a estes estudos, que se baseavam na teoria corpuscular da luz, começou a desenvolver-se também a teoria ondulatória por Christian Huygens (1629-1695), Thomas Young (1773-1829) e Augustin Fresnel (1788-1827).

Michael Faraday (1791-1867) e James Maxwell (1831-1879) estabelecem a relação entre o electromagnetismo e a luz e Louis de Broglie (1892-1987) estabelece a relação entre partícula e comprimento de onda. Tendo por base estas relações, Knoll, em 1935, descreve o conceito do

microscópio electrónico concretizado por von Ardenne em 1938 conseguindo assim mais uma vez ver mais e melhor.

Sendo a microscopia electrónica uma derivação evolutiva da microscopia óptica. Derivação porque, embora baseando-se nos mesmos princípios usa electrões em vez de fótons, lentes electromagnéticas em vez de lentes ópticas e um processo de formação da imagem por varrimento* em vez de uma imagem instantânea. Evolutiva porque nos permite não só maiores ampliações e maior profundidade de campo como também obter mais informações sobre o que estamos a observar. Assim a descrição começará pelos princípios da microscopia óptica e seguirá com as necessárias adaptações para a microscopia electrónica e o que de novo este tipo de microscopia nos traz.

O primeiro microscópio electrónico foi construído por Knoll e Ruska em 1932 e tratava-se de um microscópio de transmissão tendo o eixo óptico montado na horizontal. Passados dez anos surge então o primeiro microscópio de varrimento construído pelos Laboratórios RCA em Nova Jersey apresentando já o eixo óptico na vertical.

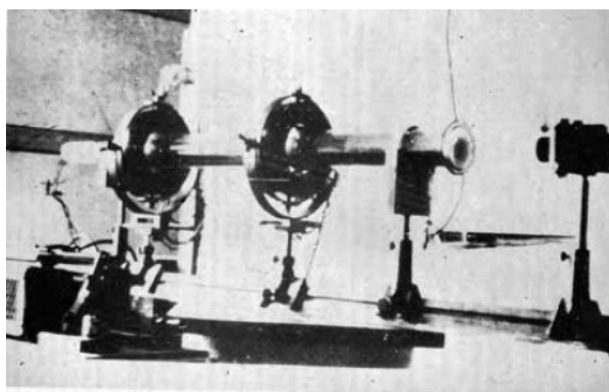


Figura 3.2: primeiro microscópio electrónico de transmissão construído por Knoll e Ruska em 1932. [Ref. 5]

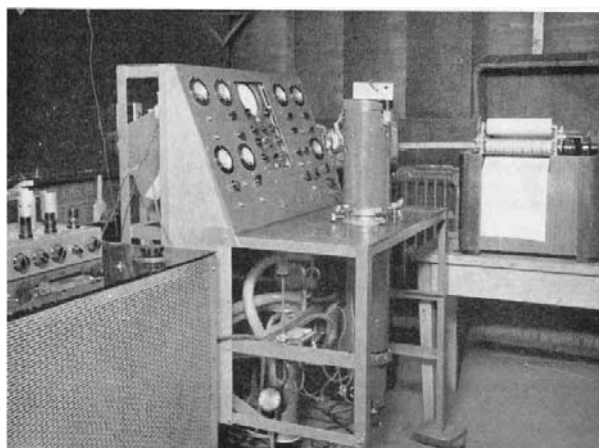


Figura 3.3: primeiro microscópio electrónico de varrimento construído pelos Laboratórios RCA em Nova Jersey em 1942. [Ref. 5]

* No caso dos microscópios electrónicos de varrimento.

Desde 1942 até aos nossos dias ocorreu uma grande evolução tecnológica mas os componentes básicos de um MEV mantiveram-se. Esta grande evolução foi essencialmente ao nível da electrónica de controlo e de processamento de sinal.

Nas imagens seguintes podemos observar um MEV com tecnologia do princípio da década de 1980 (o S260). Neste os comandos são todos analógicos sendo ainda visível um sistema Poloroid para a impressão das imagens. O EVO 50 já apresenta do séc. XXI sendo todo o controle já digital e baseado em PC.



Figuras 3.4 e 3.5: MEV's s260 e EVO 50. (Fotos do autor)

3.1.2 O microscópio óptico

Um microscópio é um sistema óptico que permite obter uma imagem ampliada de um objecto. É importante perceber como essa imagem é formada.

Quando um raio de luz passa de um meio para outro ocorre um fenómeno de refacção que pode ser traduzido matematicamente na lei de Snell da refacção:

$$\eta_1 \sin \theta_1 = \eta_2 \sin \theta_2$$

sendo η_1 e η_2 os índices de refacção dos meios 1 e 2 e θ_1 e θ_2 os ângulos do raio incidente e do raio emergente com a normal da superfície de fronteira. Usando este efeito, podem construir-se dispositivos para controlar o percurso da luz, lentes, que consistem num meio transparente limitado por duas superfícies curvas. Uma lente é caracterizada pela distância focal f , distância à lente do ponto imagem de um feixe de raios paralelos. A distância focal é função dos raios de curvatura das superfícies que a limitam e do índice de refacção do meio.

Para lentes delgadas (espessura pequena) convergentes, a um objecto colocado a uma distância entre f e $2f$, corresponde uma imagem ampliada, real e invertida.

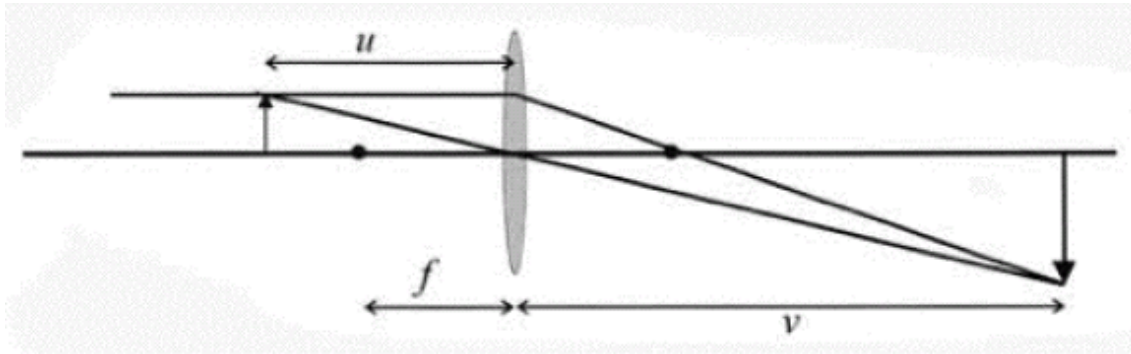


Figura 3.5: imagem obtida por uma lente convexa. [Ref. 6]

Sendo as lentes convexas, conforme a Fig. 3.5, as distâncias à lente do objecto, u , e da imagem, v , relacionam-se pela equação das lentes delgadas

$$(1/f = 1/u + 1/v)$$

que permite obter uma relação entre a altura da imagem e do objecto, que se designa por ampliação linear M .

Conforme se deduz da figura, essa relação é dada por:

$$M = (v - f) / f .$$

Caso desejemos ampliações superiores podemos usar combinações de lentes, sendo a ampliação final o produto das ampliações de cada lente:

$$M_t = M_1 M_2 = (v_1 - f_1)(v_2 - f_2) / f_1 f_2$$

Habitualmente a lente mais próxima do objecto designam-se por objectiva e a lente mais próxima da imagem por ocular.

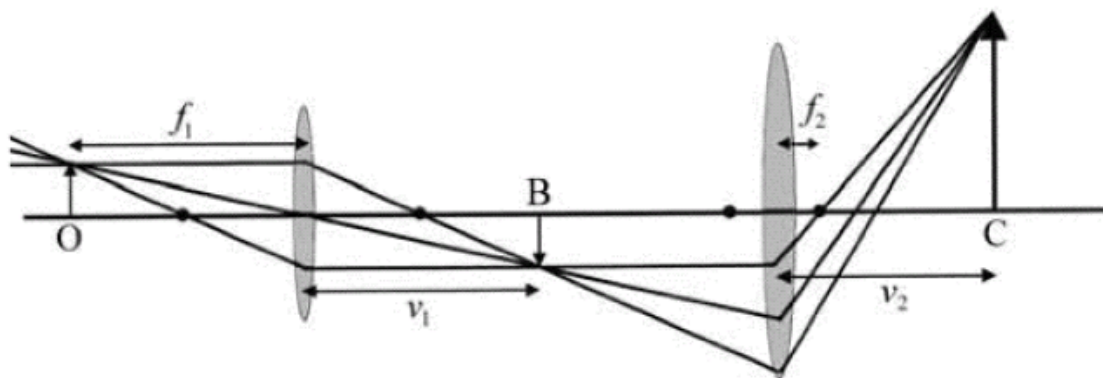


Figura 3.6: combinação de duas lentes delgadas. [Ref. 6]

Complementando esta configuração com uma fonte de luz e uma lente condensadora obtemos um microscópio óptico.

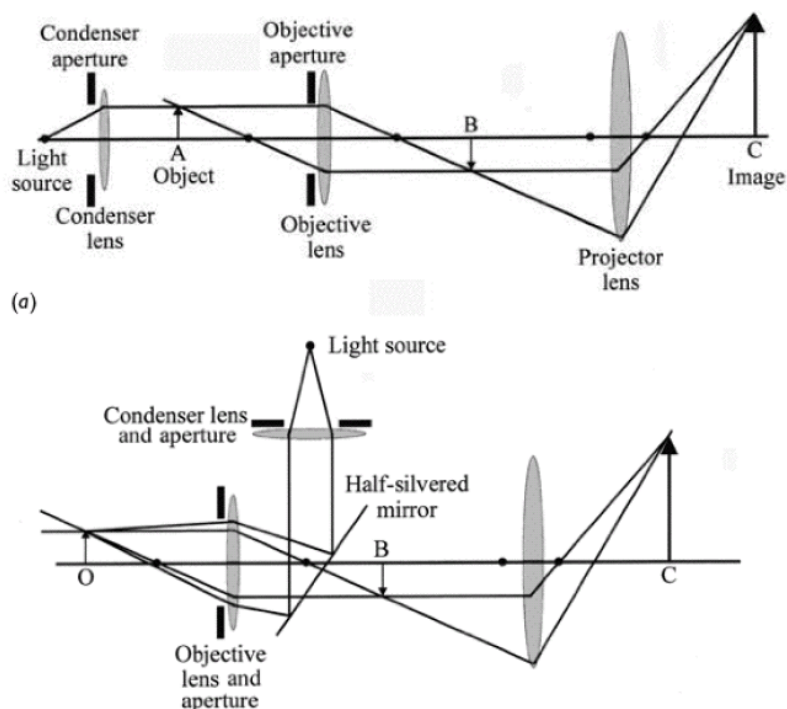


Figura 3.7: esquema representativo dos dois tipos básicos de microscópios ópticos. [Ref. 6]

As configurações apresentadas na Figura 3.7 representam dois tipos de microscópios distintos. Na primeira, a imagem é obtida por transmissão da luz através da amostra sendo normalmente usada em amostras finas e semitransparentes, na segunda, a imagem é obtida por reflexão sendo normalmente usada em amostras espessas e opacas. Por uma questão de comodidade existem equipamentos que permitem os dois tipos de iluminação.



Figura 3.8: microscópio óptico com a possibilidade de transmissão e de reflexão. (Foto do autor)

O comportamento ondulatório da luz implica limitações na utilização da microscopia óptica, definindo uma ampliação máxima possível.

Sempre que uma onda incide numa superfície onde esteja presente uma abertura ocorre um fenómeno designado difracção. Este fenómeno ocorre devido à perturbação da onda causada pelo bordo da abertura. Esta perturbação vai causar a interferência das ondas geradas pelos bordos formando um padrão.

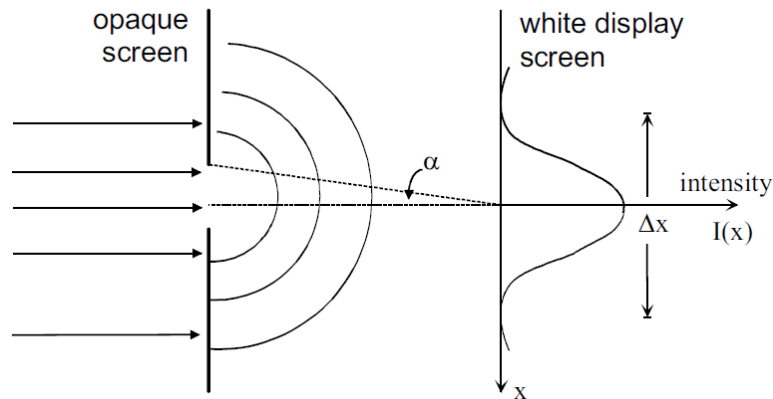


Figura 3.9: fenómeno de interferência causado pela passagem de uma onda através de uma abertura. [Ref. 5]

Considerando um feixe de luz e uma a abertura circular, verificamos que devido à difracção nos bordos da abertura, surge um padrão constituído por anéis concêntricos em torno do círculo central. Estes anéis designam-se por discos de Airy e resultam da difracção da luz.

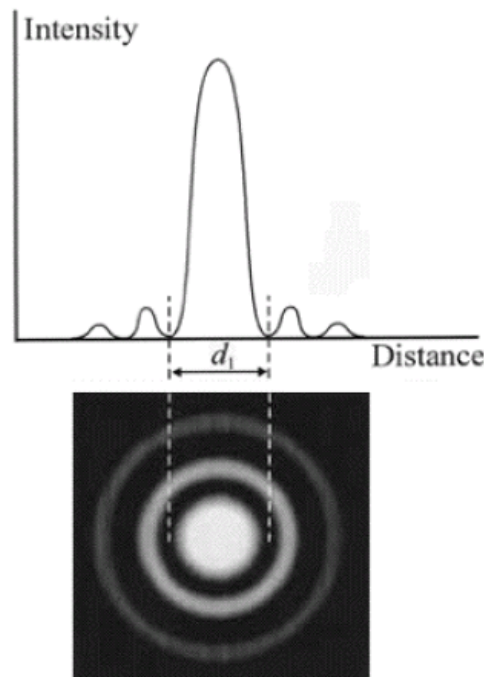


Figura 3.10: relação entre os discos de Airy e o gráfico da intensidade. [Ref. 6]

É este fenómeno que limita a ampliação de um microscópio pois estabelece a distância mínima que pode existir entre dois pontos do objecto que podem ser distinguidos na imagem. Esta limitação designa-se por resolução e pode ser definida pelo Critério de Rayleigh que nos diz que dois pontos são discerníveis se o máximo de intensidade do primeiro disco de Airy do primeiro ponto coincidir com o primeiro mínimo do segundo.

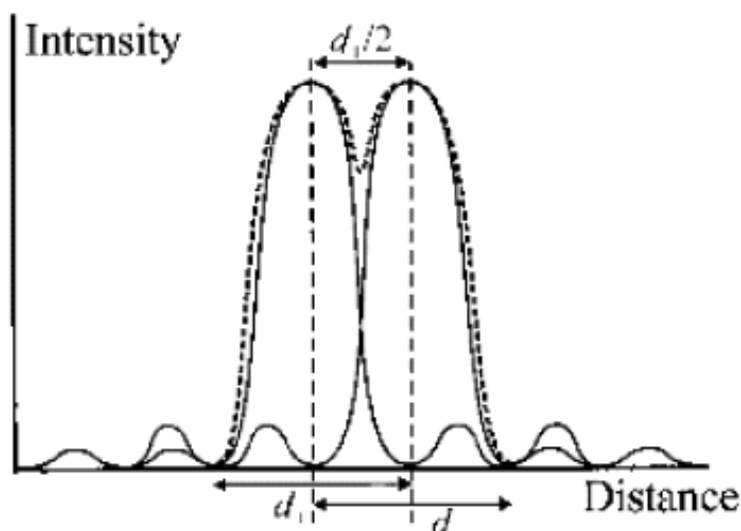


Figura 3.11: Critério de Rayleigh para distinção entre dois pontos. [Ref. 6]

Este critério pode ser traduzido matematicamente, para uma abertura circular de raio r , pela equação:

$$r = \frac{0,61\lambda}{\eta \cdot \sin \alpha} \quad [\text{Ref. 6}]$$

onde α representa o ângulo entre o bordo da abertura da lente e o seu eixo optico.

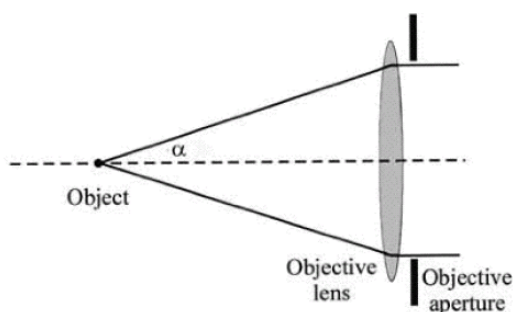


Figura 3.12: definição de α . [Ref. 6]

Tendo em conta que o olho humano é sensível a comprimentos de onda entre os 400 e os 700nm, que mesmo recorrendo a uma objectiva de imersão em óleo apenas podemos obter um índice de refacção máximo de 1,6 e admitindo que a objectiva tem uma dimensão, obtemos um valor de $r \cong 150\text{nm}$. Se consideramos que o olho humano consegue distinguir objectos até 0,2 mm

obtemos uma ampliação máxima de aproximadamente 1300x. Na prática a microscopia óptica é usada até 1000x.

Como os objectos são tridimensionais é também importante introduzir desde já um outro parâmetro referente à resolução em profundidade. Este parâmetro é habitualmente designado por profundidade de campo e indica-nos a distância h ao longo da qual o objecto aparenta estar focado.

$$h = \frac{0,61\lambda}{\eta \cdot \sin \alpha \cdot \tan \alpha} \quad [\text{Ref. 6}]$$

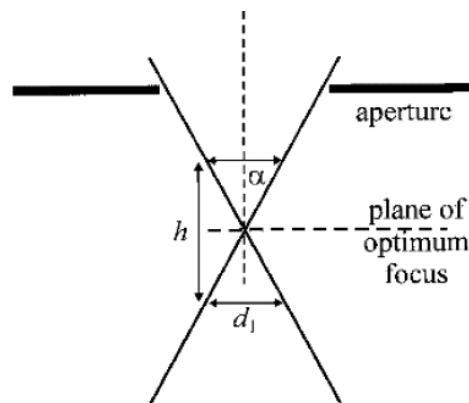


Figura 3.13: definição de profundidade de campo. [Ref. 6]

Até agora consideramos o sistema óptico perfeito e apenas limitado pela difracção nas aberturas. Existem no entanto outras limitações, que estão associadas a imagens deformadas do objecto, designadas aberrações. Segundo a primeira regra de Maxwell para a formação de uma imagem, a cada ponto do objecto tem de corresponder um ponto da imagem. Quando tal não acontece a imagem é deformada. As aberrações podem ser acromáticas com origem na geometria da lente (aberração esférica, astigmatismo) ou cromáticas com origem na presença de vários comprimentos de onda no feixe. Outro tipo de aberração acromática importante é o astigmatismo.

3.1.2.1 Aberração esférica

Como em geral as lentes têm superfícies curvas, raios que passam próximo do centro da lente são focados a distâncias distintas de raios que incidam próximo dos extremos. Em vez de termos um ponto de focagem, existe uma região entre o foco correspondente aos raios paraxiais e o foco correspondente aos raios incidentes junto dos extremos, em que a imagem aparece aproximadamente focada. Para um feixe cilíndrico de raios paralelos que incide em toda a lente define-se o plano de focagem como o plano perpendicular ao eixo principal da lente na posição em que a imagem corresponde a um disco de menor dimensões, que se designa por disco de menor confusão.

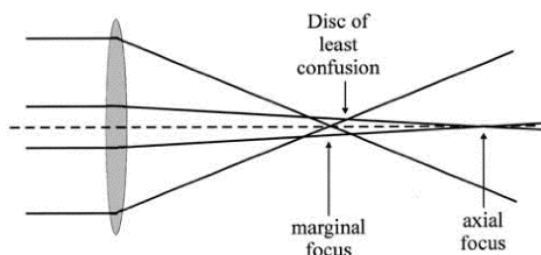


Figura 3.14: aberração esférica. [Ref. 6]

3.1.2.2 Aberração cromática

A aberração cromática é devida à presença de vários comprimentos de onda no feixe. Sendo cada comprimento de onda focado num ponto distinto, existindo vários comprimentos de onda temos um ponto de focagem para cada e mais uma vez um disco de menor confusão.

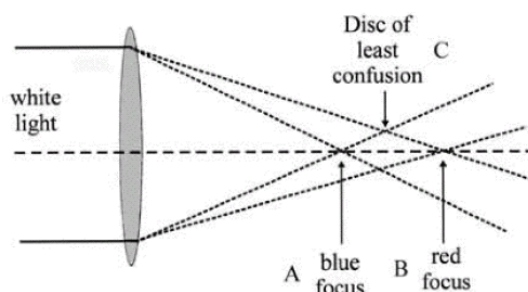


Figura 3.15: aberração cromática. [Ref. 6]

Por ultimo, temos o astigmatismo causado pela assimetria esférica do feixe. Esta aberração é perceptível pelo alongar da imagem segundo X e Y quando passamos o ponto de focagem.

3.1.3 O microscópio electrónico

Uma das formas mais simples de melhorar a resolução de um microscópio é usar radiação com comprimento de onda inferior. Tal pode ser parcialmente conseguido num sistema óptico com recurso a iluminação ultravioleta em conjugação com objectivas de quartzo e filtros para o visível. No entanto a iluminação UV apenas nos permite baixar de um factor de 2 o comprimento de onda (de 400nm para 200nm).

Este factor 2 pode ser largamente ultrapassado recorrendo a partículas materiais com comprimentos de onda de de Broglie pequenos. As partículas a usar devem estar facilmente disponíveis, poder ser focadas e ter um comprimento de onda inferior a 200nm. As que melhor respondem a este conjunto de condições são os electrões.

Os electrões estão facilmente disponíveis por emissão termiónica, que ocorre por exemplo num filamento aquecido, em simultâneo com a emissão luminosa. Sendo partículas carregadas podem ser focados utilizando campos electromagnéticos. O seu comprimento de onda depende da energia podendo

ter valores da ordem dos 10^{-3} nm. Existe ainda a vantagem adicional deste último parâmetro ser seleccionável pois é função da velocidade final a que os electrões são acelerados.

Outra das grandes vantagens da microscopia electrónica, relativamente à óptica, reside na grande profundidade de campo. Como vimos anteriormente, este parâmetro depende do ângulo de abertura. Dado que as aberturas podem ser várias ordens de grandeza inferiores, podemos ter profundidades de campo várias ordens de grandeza superiores. Esta é uma das principais características das imagens obtidas em microscopia electrónica de varrimento.

Naturalmente existem também desvantagens sendo a principal a necessidade de manter vácuo na região onde se propagam os electrões pois estes interactivam fortemente com as moléculas com que se possam cruzar. O processo de formação de uma imagem resultante da interacção do feixe de electrões com um objecto é também mais complexo. No entanto, considerando que passamos para comprimentos de onda da ordem da milésima de nanómetro (no caso do MEV) ganhamos 3 a 4 ordens de grandeza na resolução ao passarmos da microscopia óptica para a microscopia electrónica.

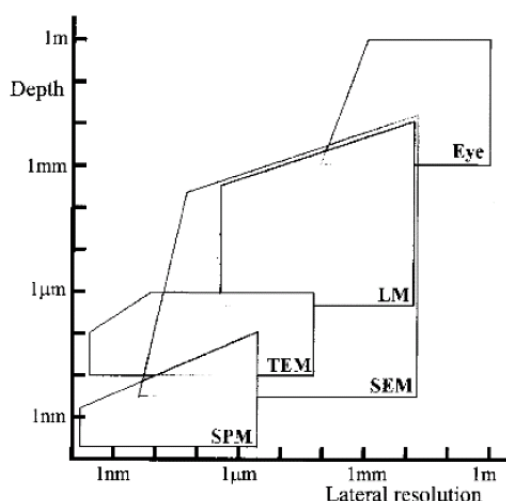


Figura 3.16: gráfico comparativo da capacidade de resolução. [Ref. 6]

Um microscópio electrónico de varrimento tem os seguintes componentes principais:

- Canhão de electrões;
- Lentes condensadoras;
- Objectiva;
- Bobines de varrimento;
- Porta amostras;
- Detectores;
- Monitor;
- Bombas de vácuo.

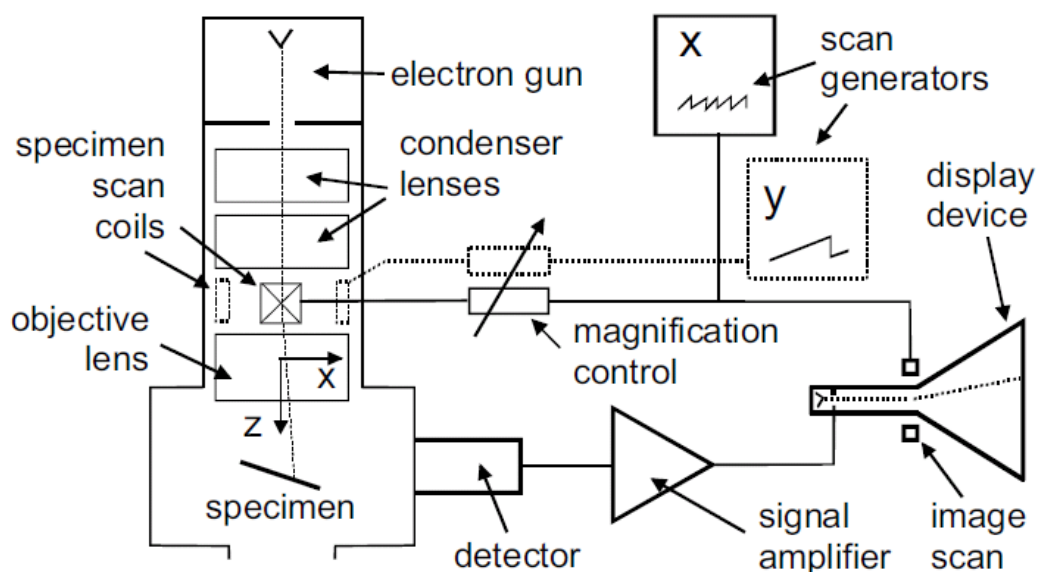


Figura 3.17: esquema de um MEV. [Ref. 5]

3.1.3.1 O canhão de electrões

O canhão de electrões é constituído por um filamento, que funciona como cátodo, montado no interior de uma campânula de Wehnelt e por uma fonte de alta tensão que estabelece a diferença de potencial entre o filamento e o ânodo, o qual está a um potencial nulo. A campânula de Wehnelt permite, pela regulação de uma resistência variável ligada ao filamento, a focagem dos electrões dentro do canhão e o controlo da quantidade de electrões emitidos.

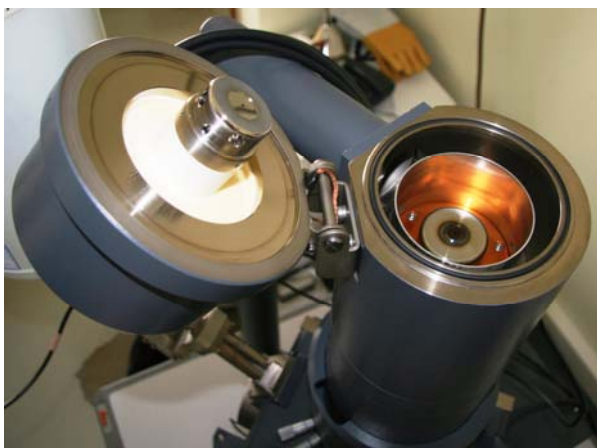


Figura 3.18: canhão de electrões do MEV S260 sendo visível à esquerda a campânula de Wehnelt, no interior da qual se encontra o filamento, e à direita o ânodo. (Foto do autor)



Figura 3.19: campânula de Wehnelt e filamento de tungsténio montado no respectivo suporte. (Foto do autor)

Existem dois processos pelos quais podemos obter um feixe de electrões: a emissão termoiónica ou o efeito de campo.

3.1.3.1.1 Emissão termoiónica

A emissão termoiónica ocorre sempre que aumentamos a temperatura de um metal até que a energia térmica fornecida aos electrões da banda de condução seja superior ao hiato de energia entre a banda de valência e o vazio.

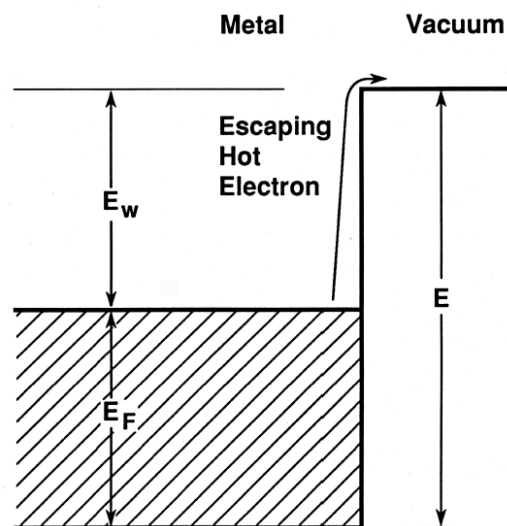


Figura 3.20: diagrama de bandas. [Ref. 7]

A densidade da corrente de emissão pode ser obtida integrando a contribuição dos electrões excitados com energias superiores a ϕ :

$$j_e = -e \int_{E_F + \phi}^{\infty} n(\varepsilon) v(\varepsilon) d\varepsilon$$

O resultado desta integração conduz à equação de Richardson:

$$j_e = AT^2 e^{(-\phi/k_B T)}$$

Onde A é a constante de Richardson ($10^6 \text{Am}^{-2}\text{K}^{-2}$), T a temperatura, ϕ a função de trabalho do metal e k_B a constante de Boltzman.

Tendo em conta a temperatura de fusão e os valores da função de trabalho bem como as suas características mecânicas, o metal mais usado para o fabrico dos filamentos é o tungsténio. Este apresenta uma temperatura de fusão de 3650 K e uma função de trabalho de 4,5 eV sendo facilmente maquinado num filamento em V. Por forma, a obtermos uma maior densidade de corrente de emissão é também possível usar filamentos de LaB_6 com uma função de trabalho de 2,7 eV mas dado que este composto reage com o oxigénio é necessário que a coluna do microscópio esteja preparada para mater o canhão sempre em vazio ventilando apenas a câmara.

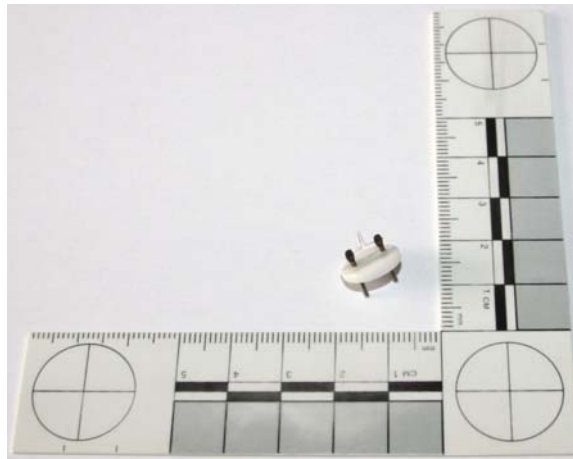


Figura 3.21: filamento de tungsténio Agar A054. (Foto do autor)

Dado que o objectivo é acelerar a maior quantidade de electrões ao longo da coluna existe um parâmetro mais importante que a densidade de corrente de emissão. Este designa-se por brilho e é dado pela razão entre a corrente de emissão e o ângulo sólido de emissão.

$$\beta = j_e / \Omega$$

3.1.3.1.2 Emissão por efeito de campo

Uma outra forma de aumentar o brilho é diminuir o valor do ângulo sólido. Tal é conseguido com recurso a filamentos constituídos por uma ponta aguçada e à emissão por efeito de campo. A área de emissão destas pontas é da ordem dos 0,1 μm sendo a área de emissão de uma ponta de tungsténio da ordem do 1 μm .

Ao aplicarmos um campo electrostático a um filamento deste tipo ocorre um fenómeno designado por efeito de Schottky, que se caracteriza pela redução da barreira de potencial, que permite a emissão de electrões. Se aumentarmos ainda mais o campo electrostático essa barreira tende para zero ocorrendo emissão de electrões independentemente da temperatura. É este fenómeno que está na origem da emissão por efeito de campo.

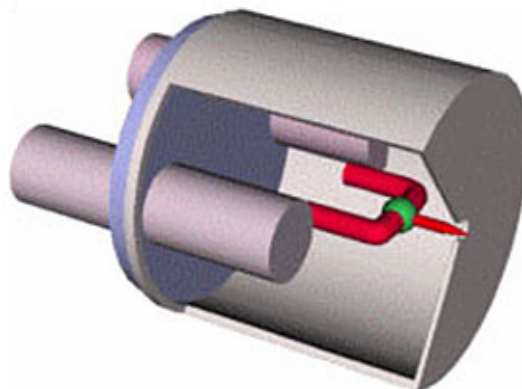


Figura 3.22: filamento de efeito de campo.

Embora se consigam níveis de brilho muito superiores com recurso ao efeito de campo e consequentemente melhores resoluções, é necessário manter o feixe em ultra alto vácuo. Para além desta desvantagem o custo deste tipo de equipamentos é também substancialmente superior.

Tendo em conta o equilíbrio entre robustez, facilidade de utilização e custo, os filamentos de tungsténio são a melhor opção excepto se necessitarmos de resoluções muito elevadas.

*Table 3-1. Operating parameters of four types of electron source**

Type of source	Tungsten thermionic	LaB ₆ thermionic	Schottky emission	Cold field emission
Material	W	LaB ₆	ZrO/W	W
ϕ (eV)	4.5	2.7	2.8	4.5
T (K)	2700	1800	1800	300
E (V/m)	low	low	$\approx 10^8$	$> 10^9$
J_e (A/m ²)	$\approx 10^4$	$\approx 10^6$	$\approx 10^7$	$\approx 10^9$
β (Am ⁻² /sr ⁻¹)	$\approx 10^9$	$\approx 10^{10}$	$\approx 10^{11}$	$\approx 10^{12}$
d_s (μ m)	≈ 40	≈ 10	≈ 0.02	≈ 0.01
Vacuum (Pa)	$< 10^{-2}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-7}$	$\approx 10^{-8}$
Lifetime (hours)	≈ 100	≈ 1000	$\approx 10^4$	$\approx 10^4$
ΔE (eV)	1.5	1.0	0.5	0.3

* ϕ is the work function, T the temperature, E the electric field, J_e the current density, and β the electron-optical brightness at the cathode; d_s is the effective (or virtual) source diameter, and ΔE is the energy spread of the emitted electrons.

Figura 3.23: comparação dos tipos de filamento. [Ref. 5]

3.1.3.2 A formação da imagem

Para uma melhor compreensão dos elementos intermédios da coluna é importante percebermos agora o mecanismo de formação da imagem num MEV. Embora o motivo da utilização de electrões derive directamente da explicação óptica, o papel dos restantes elementos não tem paralelo na microscopia óptica clássica. Num microscópio óptico a imagem tem origem em fótons, é observada directamente, sendo formada no seu todo em simultâneo e com uma ampliação que depende das lentes. Quando usamos electrões, as imagens possíveis de obter são igualmente constituídas por electrões. Como vimos anteriormente o olho humano não é sensível ao comprimento de onda destas partículas, assim necessitamos de um transdutor que transforme os electrões em fótons passíveis de serem observados.

Quando os electrões do feixe penetram na amostra podem interagir com os electrões dos átomos presentes na amostra trocando energia (dispersão inelástica) ou com os núcleos desses mesmos átomos podendo considerar-se que a sua energia se mantém constante (dispersão elástica).

3.1.3.2.1 Electrões secundários

No primeiro caso, a energia fornecida aos electrões da amostra pode ser suficiente para que estes se libertem da amostra. Dada a reduzida energia destes electrões secundários, estes são normalmente emitidos da superfície da amostra. Assim sendo medindo a energia destes electrões podemos obter uma imagem com constância topográfica pois quanto maior é a variação topográfica maior será a área de emissão. Esta imagem é obtida ponto a ponto, fazendo varrer o feixe ao longo da superfície da amostra, sendo em cada ponto obtido um sinal com origem nos electrões secundários. Se enviarmos esse sinal para um monitor com um varrimento sincronizado com o varrimento do feixe obtemos uma imagem interpretável pelo olho humano.

O sinal dos electrões secundários é obtido através de cintilador ligado a um fotomultiplicador numa montagem designada por Everhart-Thornley.

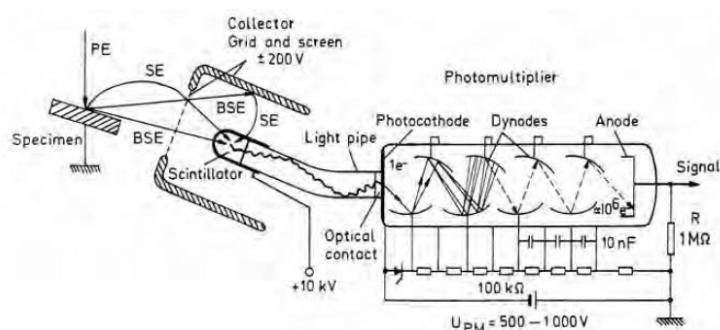


Figura 3.24: detector Everhart-Thornley. [Ref. 5]

3.1.3.2.2 Electrões retrodifundidos

Com base nos electrões originários da dispersão elástica, designados electrões retrodifundidos também podemos obter uma imagem. Dada a natureza da interacção, que depende do número atómico do elemento, esta imagem apresenta um contraste em composição química.

Os electrões retrodifundidos são detectados com recurso a um detector semiconductor.



Figura 3.25: interior da câmara de um MEV onde é visível ao centro o detector de electrões secundários e fixo na haste visível à direita o detector de electrões retrodifundidos originários na dispersão elástica. (Foto do autor)

Tendo em conta o processo de formação da imagem é agora simples compreender que o feixe deverá ser o mais fino possível e que a ampliação num MEV não é mais que a razão entre a área varrida pelo feixe e a dimensão do monitor. A dimensão do feixe na amostra é habitualmente designada por spot size.

3.1.3.2.3 A “óptica” do MEV

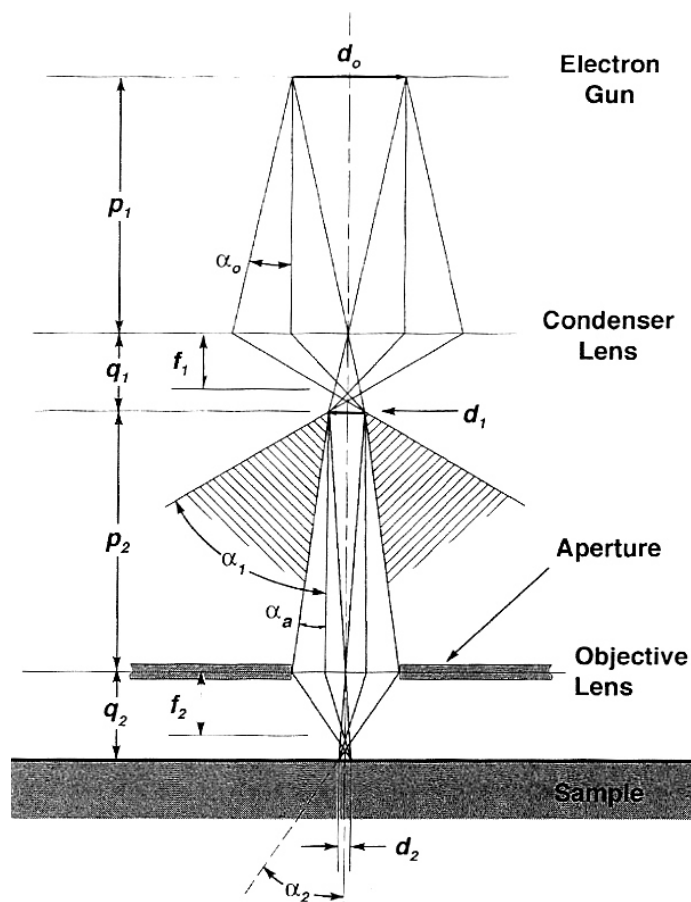


Figura 3.26: processo de formação do feixe num MEV. [Ref. 7]

Como os electrões são partículas carregadas, as suas trajetórias podem ser modificadas com recurso a campos eléctricos (lentes electrostáticas) ou a campos magnéticos (lentes electromagnéticas). Estas lentes designam-se lentes condensadoras sendo as electromagnéticas as mais usadas devido aos factores descritos na tabela seguinte:

Tabela 3.1: Comparação das vantagens dos dois tipos de lentes	
Lentes electrostáticas	Lentes electromagnéticas
Imagem não rodada	Menos efeitos de aberração
Leves e de baixo consumo	Não é necessário isolamento para alta tensão
Não necessitam tensão muito estável	Podem ser utilizadas em imersão
Focagem fácil	

Um electrão que possua uma componente da velocidade não paralela ao eixo óptico sofre uma força dada por: $\vec{F} = e(\vec{B} \times \vec{v})$ ao passar pelo campo

magnético. Assim, é possível alinhar os electrões num feixe cilíndrico usando um primeiro conjunto de lentes. O segundo conjunto de lentes condensadoras permite reduzir ainda mais a dimensão do feixe. Usam-se duas lentes em cada conjunto para reduzir a aberração esférica. O limite de resolução devido a esta aberração é dado por:

$$r_s = C_s \alpha^3$$

em que C_s é o coeficiente de aberração esférica e α a abertura do feixe.

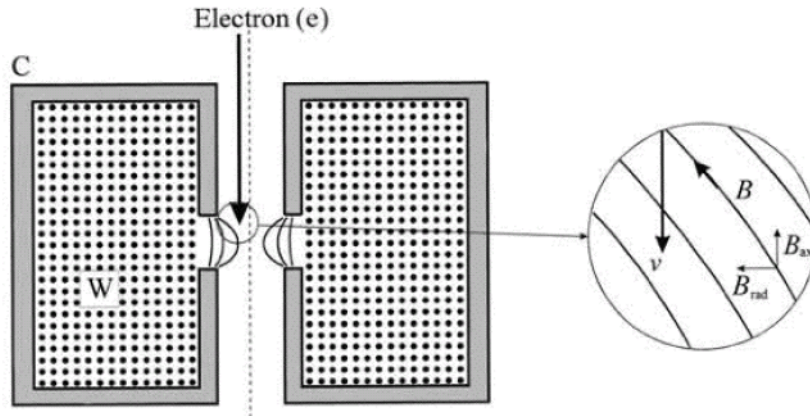


Figura 3.27: lentes condensadoras. [Ref. 6]

A lente objectiva permite a focagem do feixe na amostra e contém no seu interior quatro bobinas que deflectem o feixe e permitem efectuar o varrimento da amostra. Este varrimento é similar ao que ocorre num tubo de raios catódicos.

Existem ainda, tal como nos sistemas ópticos, aberrações cromáticas devido ao facto de os electrões serem emitidos com energias dentro de um intervalo de energia ΔE (ver fig. 3.23) o que introduz um limite de resolução dado por:

$$r_c = C_c \alpha \frac{\Delta E}{E_0}.$$

É a soma de dada por: $r = r_s + r_c$ que estabelece o verdadeiro limite de resolução do MEV pois o limite dado pelo critério de Rayleigh é bastante inferior a este valor (dado estarmos sobre condições de vazio e valor de α ser muito reduzido).

Um segundo aspecto a ter ainda em conta diz respeito ao astigmatismo que no caso de um MEV pode ser corrigido com recurso a um quadrupolo magnético designado astigmator.

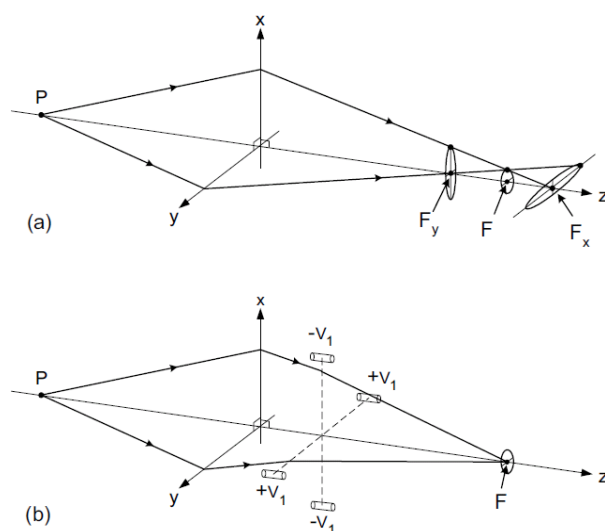


Figura 3.28: astigmatismo e astigmatom. [Ref. 5]

3.2: Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (XEDS¹ e XWDS²)

3.2.1 Introdução

Naturalmente que não basta ver. É preciso medir, analisar. Assim, logo após os primeiros equipamentos ópticos, nasce a espectroscopia. William Wollaston (1766-1828) faz a observação das riscas do espectro solar em 1802 e Joseph Fraunhofer (1787-1826) observa a risca dupla do sódio. A estas observações, seguem-se os trabalhos de Gustav Kirchhoff (1824-1887) e Robert Bunsen (1811-1899) que estabelecem que cada átomo tem uma assinatura espectral diferente. Vemos mais, vemos melhor e começamos a perceber o que vemos.

Conforme mencionado no capítulo anterior, num MEV a imagem é obtida com recurso ao produto da interacção dos electrões com a amostra. Essa interacção pode ter uma natureza elástica, dando origem a electrões retrodispersados, ou uma natureza inelástica, dando origem a vários sinais tais como os electrões secundários mencionados anteriormente. Sendo partículas carregadas, há que ter em conta igualmente a emissão de radiação de travagem a qual irá aparecer essencialmente como radiação de fundo embora possa dar também um pequeno contributo para a emissão de electrões secundários.

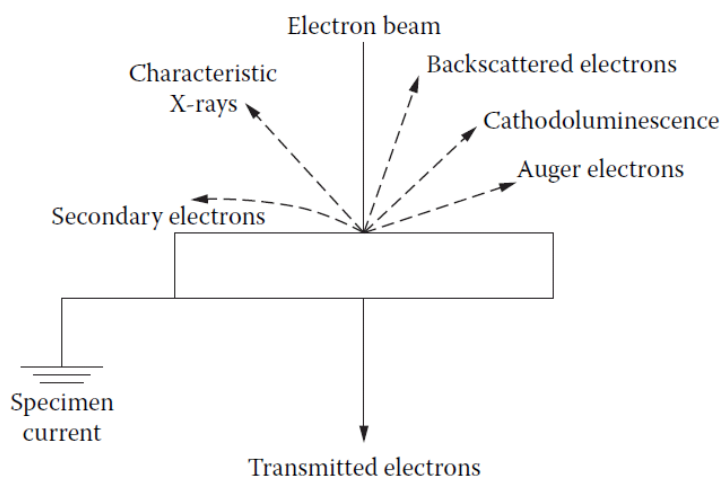


Figura 3.28: sinais passíveis de obter da interacção do feixe com a amostra.
[Ref. 3]

Cada um destes sinais permite obter informações sobre a amostra em causa. Os electrões secundários, dado serem emitidos junto à superfície, permitem obter informação sobre a topografia da amostra. Os electrões retrodifundidos, têm uma probabilidade de sua emissão que varia com Z^2 , e permitem obter um contraste de número atómico. A partir da corrente que flui através da amostra obtemos uma informação que é um misto de contraste de

¹ XEDS – da sigla inglesa “X-ray Energy Dispersive Spectroscopy”

² XWDS – da sigla inglesa “X-ray Wavelength Dispersive Spectroscopy”

número atómico e topografia. Os electrões transmitidos permitem obter um espectro de energia perdida pelos electrões bem como informação sobre a estrutura da amostra. A EBIC (sigla inglesa para condutividade induzida por feixe de electrões) permite, pela acumulação de cargas, analisar a condutividade em circuitos integrados. A catodoluminescência permite a identificação de materiais que sofrem transições ópticas nas orbitais exteriores ou à identificação de defeitos cristalinos. Os restantes sinais, raios-x característicos e electrões de Auger permitem a identificação dos elementos presentes na amostra.

Para compreender estes últimos sinais será conveniente relembrar a estrutura atómica.

Os electrões num átomo ocupam estados de energia estacionários associados a funções de onda (f.d.o.) que definem a região do espaço onde é mais provável encontrar o electrão. Como as f.d.o. têm raios médios que aumentam quando o electrão ocupa níveis de energia superior é frequente uma representação do átomo por um modelo em que os níveis de energia são representados por órbitas de raio crescente. Esta é uma forma simples de visualizar os níveis de energia e representar os processos de emissão e absorção dos electrões ligados, que correspondem às transições entre esses níveis (ver figura 3.29).

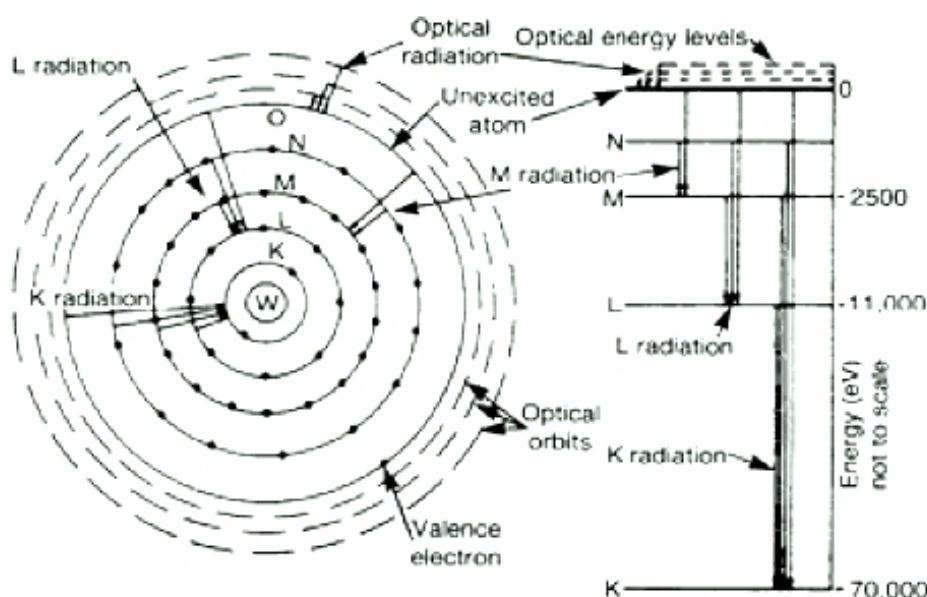


Figura 3.29: diagrama da estrutura atómica segundo os postulados de Bohr.

Entre as transições possíveis têm particular importância as que ocorrem nas camadas mais internas, K, L e M, pois estas são características de cada elemento e têm uma energia dentro da zona do espectro correspondente à radiação X.

Conforme descrito por Bethe (1930), os electrões do feixe vão perder energia por dispersão inelástica à medida que vão penetrando na amostra. A

zona de penetração dos electrões designa-se por volume de interacção e é habitualmente representada por uma pêra sendo função da energia do feixe e da composição da amostra.

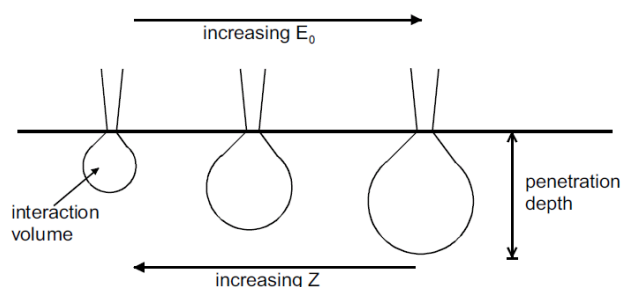


Figura 3.30: volume de interacção. [Ref. 5]

Na realidade o volume de interacção corresponde ao volume que engloba as trajectórias dos electrões, ilustradas na figura pelos resultados de simulações pelo método Monte Carlo.

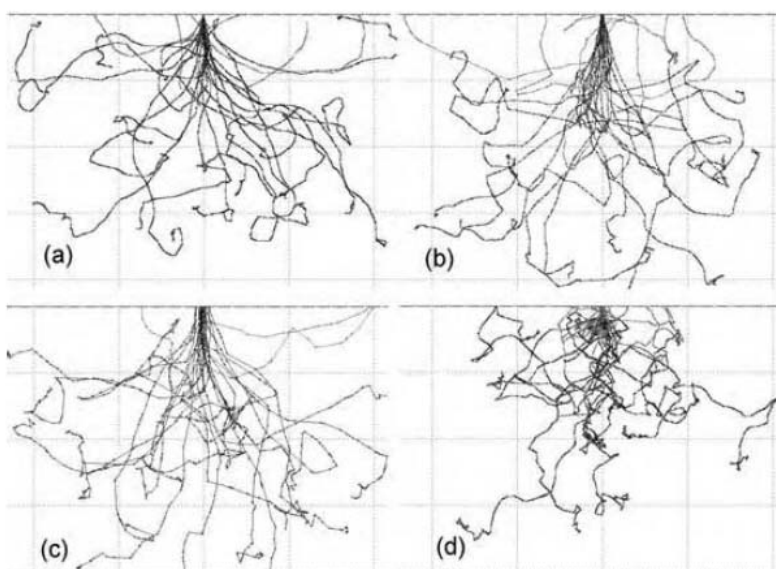


Figure 5-4. Penetration of (a) 30-keV, (b) 10-keV and (c) 3-keV electrons into aluminum ($Z = 13$) and (d) 30-keV electrons into gold ($Z = 79$). Note that the dimensional scales are different: the maximum penetration is about $6.4\ \mu\text{m}$, $0.8\ \mu\text{m}$, and $0.12\ \mu\text{m}$ in (a), (b), and (c), and $1.2\ \mu\text{m}$ in (d). These Monte Carlo simulations were carried out using the CASINO program (Gauvin et al., 2001) with 25 primary electrons and an incident-beam diameter equal to $10\ \text{nm}$ in each case.

Figura 3.31: simulações pelo método de Monte Carlo. [Ref. 5]

Uma das formas pela qual os electrões do feixe perdem energia é pela colisão com electrões das camadas internas dos átomos presentes na amostra. É possível que na sequência destas colisões o electrão atómico adquira energia suficiente para se libertar, deixando o átomo num estado excitado. Quando tal ocorre é possível que o átomo retome o equilíbrio pela transição de um electrão da camada superior para a lacuna criada com a consequente

emissão de radiação x característica ou pela emissão de um electrão de Auger. Este segundo processo de deseixitação é mais comum em materiais de baixo número atómico. Tal como os raios X, os electrões de Auger também permitem a identificação dos elementos presentes podendo ser detectados com recurso a um espectrómetro electrostático.

3.2.2 Espectroscopia de Dispersão de Raios-X em comprimento de onda (XWDS ³)

A radiação X pode ser detectada pela medição do seu comprimento de onda (XWDS) ou pela medição da sua energia (XEDS). A técnica de XWDS utiliza o efeito de difracção num cristal para medir os comprimentos de onda (Lei de Bragg da difracção) e como tal necessita de uma montagem algo complexa e volumosa composta por diversos cristais e um detector montados ao longo de um círculo designado círculo de Rowland. A medição de comprimentos de onda é lenta pois é medido um valor de cada vez mas em compensação tem uma resolução na casa dos 5 eV.

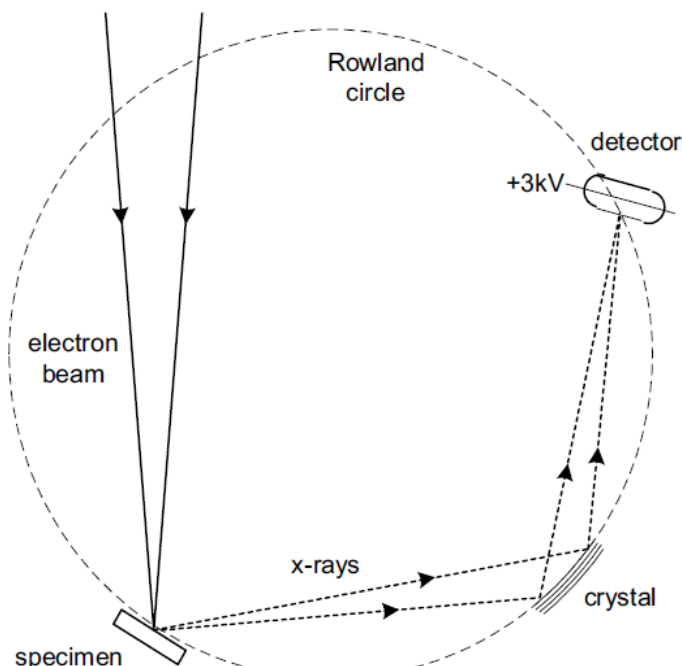


Figura 3.32: montagem para XWDS. [Ref. 5]

3.2.3 Espectroscopia de Dispersão de Raios-X em energia (XEDS ⁴)

A técnica de XEDS é bastante mais simples pois apenas requer um detector de estado sólido e um analisador multicanal para resolver a energia dos electrões. Para além desta vantagem, o principal factor que leva a que o detector de XEDS seja quase standard nos MEV's modernos é a rapidez de análise. Em alguns segundos é possível obter um espectro razoável. As grandes desvantagens residem na necessidade de arrefecer o detector à

³ XWDS – da sigla inglesa “X-ray Wavelength Dispersive Spectroscopy”

⁴ XEDS – da sigla inglesa “X-ray Energy Dispersive Spectroscopy”

temperatura do azoto liquido e no facto de se obterem resoluções inferiores ao XWDS, da ordem de grandeza dos 100 eV. Dada a necessidade do detector ser arrefecido, é necessário existir uma janela antes da entrada do detector para evitar fenómenos de condensação. Esta janela é habitualmente de berílio o que impede a detecção de elementos abaixo do boro. As janelas mais modernas são constituídas por polímeros que já permitem a detecção do boro.

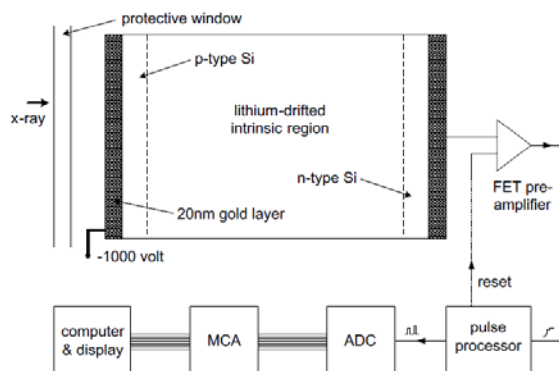


Figura 3.33: detector XEDS. [Ref. 5]

Em resumo enquanto o XWDS é volumoso, lento, caro mas têm uma excelente resolução o que permite a detecção de baixas concentrações, o XEDS é compacto, prático, barato e dada a sua baixa resolução necessita de maiores concentrações do elemento a detectar. Tendo em conta a capacidade de processamento actualmente disponível a discriminação das energias detectadas é relativamente simples sendo feita por programas dedicados. Esta técnica é a que será principalmente utilizada neste trabalho.

Nos espectros de XEDS, é conveniente mencionar duas fontes de confusão que ocorrem habitualmente. Uma é a presença de picos soma, com origem na detecção conjunta de dois fotões como sendo apenas um com o dobro da energia o que dá origem a um pico desconhecido com o dobro da energia de um pico identificado. A outra é a presença de picos-escape. Estes resultam na detecção de fotões com energia superiores à necessária para a ionização dos átomos de silício do detector que decaem emitindo um fotão X com 1.74 keV; se este fotão escapa do detector existirá associado ao fotão incidente a detecção de um fotão com uma energia inferior em 1,74keV à esperada. Tanto um fenómeno como o outro encontram-se habitualmente associados a picos com grandes contagens.

Deverá ser ainda tido em conta que os electrões emergentes da amostra podem ter energia suficiente para excitar elementos presentes em materiais constituintes de elementos da câmara como o alumínio.

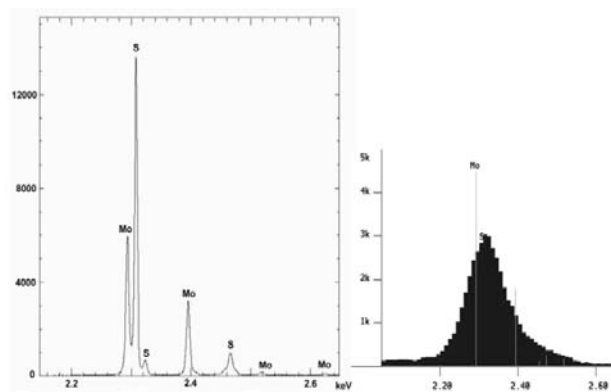


Figura 3.34: comparação entre um espectro XWDS e um espectro XEDS. [Ref. 5]

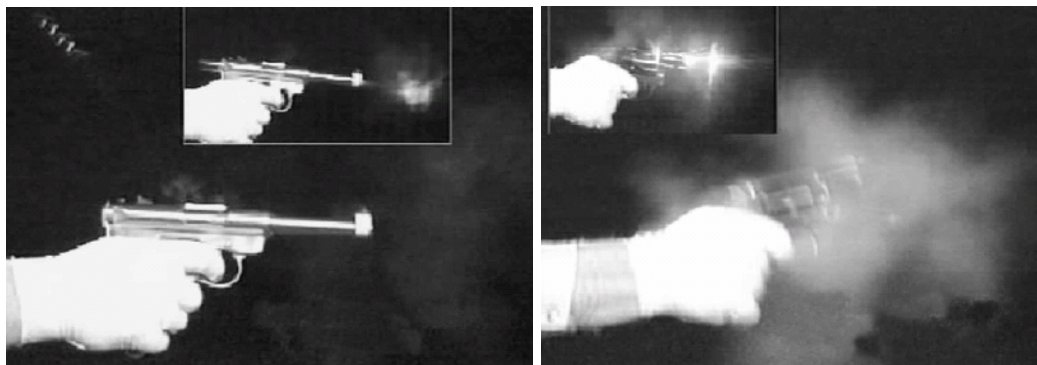
4 Recolha e análise

No capítulo referente aos resíduos de disparo de armas de fogo, vimos que estes resíduos eram depositados na zona limítrofe ao disparo após a deflagração da munição. Destes resíduos com origem em qualquer um dos componentes do sistema arma + munição, apenas aqueles com origem no primário tinham interesse enquanto prova material. É pois importante determinar onde se vão esses resíduos depositar e como podem ser recolhidos.

4.1 A propagação dos resíduos

4.1.1 Determinação da zona de recolha

A observação do disparo de uma arma de fogo permite visualizar a nuvem de resíduos produzida o que nos dá uma primeira indicação da zona de propagação dos resíduos.



Figuras 4.1 e 4.2: nuvens de resíduos produzidos por uma pistola calibre .22Lr e por um revolver calibre .38 Special. [Ref. 4]



Figuras 4.3 e 4.4: nuvens de resíduos produzidos por uma espingarda calibre 12 e por uma carabina calibre .223 Remington. [Ref. 4]

Os resíduos com origem na carga propulsora são os mais leves e, por isso, os principais constituintes do maior volume das nuvens visíveis, mas não são os de maior interesse. Para determinar as zonas de deposição dos resíduos com maior valor probatório, é importante conhecer a propagação dos resíduos mais pesados que têm origem no primário.

Para estimar a região de interesse, consideramos as aproximações seguintes:

1. Temos em conta, apenas os resíduos libertados pelas folgas da arma e os libertados aquando da abertura desta;
2. As partículas são projectadas isotropicamente, e o alcance máximo corresponde a um ângulo de 45° com o plano horizontal que passa pelo cano da arma;;
3. As partículas são esféricas, com um diâmetro de 1µm e constituídas por partes iguais de chumbo, antimónio e bário;
4. Considera-se a força de impulsão do ar, mas o atrito do ar é desprezado, porque as velocidades são baixas, e porque se pretende determinar o alcance máximo; o efeito das forças de atrito será sempre de reduzir o valor calculado na sua ausência;
5. Existem duas velocidades iniciais de projecção: uma com origem no movimento da arma (partículas projectadas na abertura) e outra para as perdas pelas folgas;

Sendo as partículas esféricas, com um raio diâmetro de 1µm e constituídas por 1/3 de chumbo, 1/3 de antimónio e 1/3 de bário, a sua massa pode ser facilmente calculado por:

$$m = \left(\frac{\rho_{Pb} + \rho_{Sb} + \rho_{Ba}}{3} \right) \times \frac{4}{3} \pi \times (0,5 \times 10^{-6})^3 = 3,76 \times 10^{-15} \text{ Kg}$$

Durante o movimento, as partículas estão sujeitas à força da gravidade e à força de impulsão, na vertical. A resultante destas forças permite obter a aceleração vertical:

$$ma_{res} = \rho_{ar} g V_{particula} - mg \Leftrightarrow a_{res} = 9,78 \text{ ms}^{-2}$$

Quanto às velocidades iniciais, o limite inferior será dado pelo movimento dos elementos da arma. Considerando uma cadência de tiro de 1000 tiros por minuto e uma munição calibre 9x19 mm, obtemos uma velocidade aproximada de funcionamento de 1ms⁻¹. O limite superior corresponde às perdas pelas folgas. Segundo a especificação NATO M882, um projectil 9x19mm tem uma velocidade de 380ms⁻¹, tendo em conta que as armas são fabricadas para que não ocorra qualquer perda, podemos considerar que os resíduos com origem nas folgas são projectados com uma velocidade inicial correspondente a 1% da velocidade do projectil ou seja 3,8ms⁻¹.

As equações paramétricas do movimento serão então:

$$x = v_0 \cos(45)t$$
$$y = v_0 \sin(45)t - \frac{1}{2} a_{res} t^2$$

Considerando os resíduos que são depositados ao mesmo nível da arma (nas mão(s) do sujeito autor do disparo, no seu vestuário ou elemento vizinho), obtém-se para a velocidade mais baixa um alcance de 0,1m e para a velocidade mais elevada um alcance de 1,5m.

Podemos assumir assim que os resíduos de disparo de uma arma de fogo com origem no primário se irão depositar numa vizinhança até cerca de 1,5m, definindo este valor o raio máximo da área de recolha.

Em resumo: quando ocorre um disparo de uma arma de fogo são produzidas partículas características que se fixam nas superfícies adjacentes até uma distância de 1,5 m, com uma maior concentração até um raio de 0,1m. As recolhas a efectuar deverão incidir nas mãos, na face e no vestuário de quem seja suspeito de estar envolvido num incidente envolvendo o disparo de uma arma de fogo.

No caso de suspeitos vivos a actividade humana normal, durante o hiato temporal que medeia entre a ocorrência e a recolha, pode perturbar o padrão de deposição das partículas depositadas à superfície, já que qualquer contacto com esta irá causar a sua transferência. Assim, existem dois aspectos a realçar: primeiro, nada se pode inferir da distribuição de partículas observada em cada uma das recolhas efectuadas; em segundo lugar, para além das zonas do vestuário expostas será também conveniente efectuar recolhas nos bolsos e outras zonas acessíveis do vestuário pois é perfeitamente razoável assumir que o sujeito poderá ter transferido partículas para essas regiões.

No caso de suspeitos mortos, como por exemplo em casos de suicídio, o padrão de deposição não é perturbado. Assim devem ser feitas recolhas que permitam diferenciar se a deposição detectada teve origem numa acção por parte do sujeito ou por transferência secundária da arma para o sujeito. Para tal é redundante efectuar recolhas no vestuário.

4.1.2 Fixação das partículas na área de recolha

Existem dois factores importantes que determinam a forma como a fixação destas partículas pode ocorrer nas zonas de deposição: a dimensão das partículas e a sua temperatura quanto atingem a superfície.

Tendo em conta a dimensão reduzida das partículas, estas podem ficar aprisionadas nos interstícios da pele e do vestuário, processo que se designará por fixação mecânica.

Quanto ao efeito da temperatura, é importante lembrar que na deflagração se geram temperaturas da ordem dos 2000 K. No percurso até à superfície, a partícula arrefece essencialmente por radiação, segundo a lei de Stefan, com uma taxa aproximada que é directamente proporcional à diferença entre as quartas potências da temperatura absoluta da partícula e da temperatura externa:

$$C_v \frac{dT}{dt} = -\varepsilon \sigma A (T^4 - T_{ext}^4)$$

Onde C_v é a capacidade calorífica da partícula, A é a superfície da partícula esférica, ε é a emissividade da superfície da partícula e σ é a constante de Stefan-Boltzmann. T_{ext} representa, a temperatura exterior.

Resolvendo para a temperatura da partícula obtemos:

$$\langle c_v \rangle V \frac{dT}{dt} = -e \sigma A \Leftrightarrow \int_{T_{ini}}^{T_{fin}} -\frac{dT}{(T^4 - T_{ext}^4)} = \frac{3e\sigma}{\langle c_v \rangle r} \Delta t$$

Onde para além dos parâmetros já referidos, $\langle c_v \rangle$ representa a capacidade calorífica volúmica media das capacidades caloríficas do Ba, Sb e Pb (considerados constituintes em volumes iguais) e V e r são respectivamente o volume e o raio da partícula esférica.

A integração desta equação permitiu avaliar o arrefecimento das partículas em função do tempo, curvas que estão ilustradas no gráfico seguinte onde, T_{ext} a temperatura exterior, foi considerada igual a 290 K.

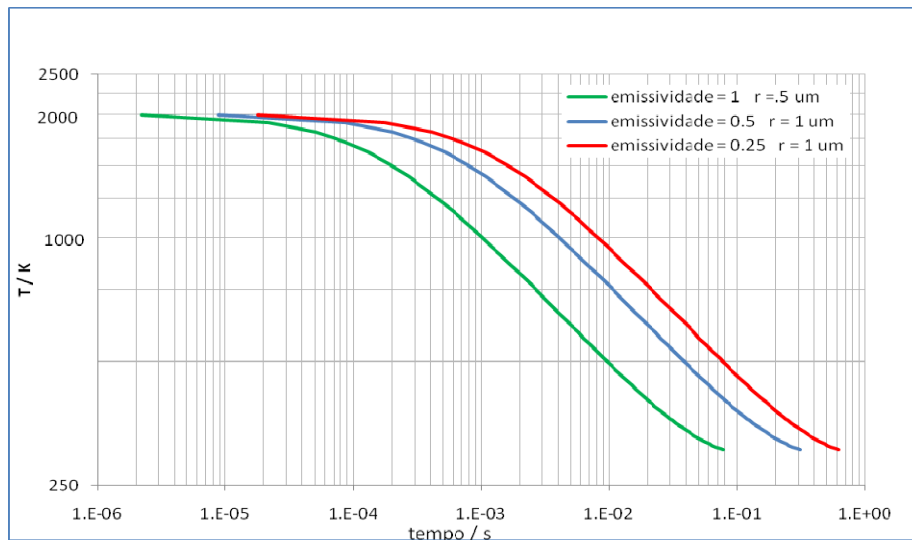


Figura 4.5: Evolução temporal da temperatura de partículas Ba/Sb/Pb sujeitas a perdas de energia por radiação num ambiente a 290 K, considerando uma temperatura inicial de 2000 K.

Como a partícula demora cerca de 0,5 s até à deposição, a sua temperatura pode ser elevada na deposição, dependendo do tamanho da partícula e da emissividade da sua superfície. No gráfico seguinte representa-se a temperatura das partículas em função da sua dimensão para uma temperatura inicial de 2000 K para intervalos de tempo entre 0,3 s e 0,6 s.

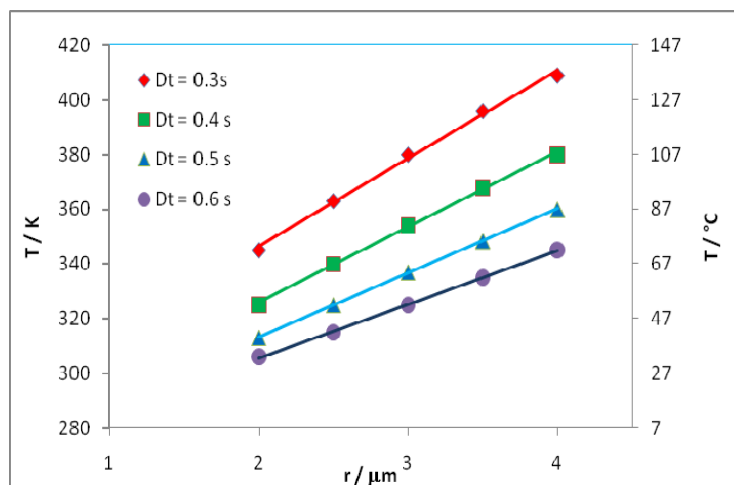


Figura 4.6: temperatura de uma partícula sujeita a perdas de energia por radiação num ambiente a 290 K, considerando uma temperatura inicial de 2000 K.

Considerando os resultados obtidos, para algumas partículas, e no caso de superfícies com temperaturas de fusão não muito elevadas pode ocorrer fusão parcial da superfície, ficando a partícula embebida, efeito que se designará fixação termodinâmica.

4.1.3 Técnicas de recolha

Tendo em conta que a técnica adequada para a análise deste tipo de resíduos é a Espectroscopia de Dispersão de Raios-X acoplada a um Microscópio Electrónico de Varrimento, os suportes para quais se deverão efectuar as recolhas deverão ser os adequados a esta técnica. Considerando a zona de deposição e a técnica a usar, o suporte adequado é constituído por um *stub* em alumínio sobre o qual está aplicado uma fita adesiva, em carbono, de dupla face. Este conjunto está montado num suporte de plástico que possui uma tampa no mesmo material. Este conjunto é habitualmente designado por kit de recolha de resíduos de disparo de armas de fogo. A sua utilização é extremamente simples, segurando pelo suporte de plástico, retira-se a tampa e depois a película protectora após o que basta percorrer a zona a recolher pressionando a fita sobre a superfície em toques sucessivos. Segundo a literatura, a adesividade mantém-se ao longo de 50 toques. Após estes 50 toques é só fechar e etiquetar com os elementos identificativos pertinentes (NUIPC, nome do sujeito e zona de recolha)



Figura 4.7: kit de recolha de resíduos de disparo. (Foto do autor)

4.1.4 Zonas de recolha

Antes de especificarmos quais as recolhas a efectuar, será conveniente avaliar que áreas de recolha estão em causa. Os discos de fita adesiva de carbono têm um diâmetro de 12,5 mm, ao que corresponde uma área de aproximadamente 123 mm². Em primeira aproximação, podemos considerar que a superfície da mão (dorso e palma) é constituída por dois rectângulos com 150x90 mm², a face como uma circunferência com uma área de $\pi \times 100^2$ mm², a zona das mangas correspondente aos antebraços como um rectângulo com uma área de 250x50 mm² e a zona anterior do vestuário como um rectângulo com uma área de 500x400 mm². A área dos bolsos pode ser considerada igual à área das mãos. Se usarmos apenas um kit por recolha podemos calcular qual a área coberta por este em 50 toques.

Tabela 4.1: eficiência de recolha com um kit em termos de área coberta.		
Zona de recolha	Área (mm²)	Eficiência cobertura ((50x123)/área)x100%
Mão dorso	13500	45,6%
Mão palma	13500	45,6%
Face	31416	19,6
Manga (zona antebraço)	12500	49,2%
Zona anterior do vestuário	200000	3,1%
Bolso	13500	45,6%

É conveniente ressaltar que a recolha nos bolsos deve ser considerada uma recolha de recurso dado estes poderem funcionar como depósito.

Existe mais dois parâmetros a ter em linha de conta para definirmos quais as recolhas a fazer. O primeiro reporta-se à distribuição das partículas e à probabilidade de serem recolhidas. O segundo é um parâmetro logístico que diz respeito à capacidade da platina do microscópio.

Relativamente à distribuição, podemos considerar que estamos perante uma distribuição discreta hipergeométrica. Esta, é definida pelos parâmetros: $X \sim HG(N, m, n)$ onde N representa a população, m o numero de elementos com o atributo pretendido e n o numero de elementos analisados. Considerando que

pretendemos detectar cinco partículas e admitindo que estão pelo menos cinco partículas presentes, a probabilidade será dada por:

$$P(X = x) = \frac{\binom{m}{x} \binom{N-m}{n-x}}{\binom{N}{n}}, x = 0, 1, \dots, n; N = 1, 2, \dots; m = 0, 1, \dots, N; n = 1, 2, \dots, N$$

$$\binom{m}{x} = \frac{m!}{x!(m-x)!}$$

No caso em apresso consideramos que pretendemos encontrar pelo menos $x=1$ partículas de um universo de $m=5$ partículas presentes. N será área total e n a área coberta.

Conforme veremos mais à frente, só existem cinco posições disponíveis numa platina tradicional de um sistema de Espectroscopia de Dispersão de Raios-X acoplado a um Microscópio Electrónico de Varrimento, dedicado à análise de resíduos de disparo. Tendo em conta que em termos práticos é útil preencher completamente a platina a cada análise e que, por princípio, não se deve juntar recolhas de vários sujeitos, concluímos que o número de recolhas a efectuar deve ser múltiplo de cinco.

O número de recolhas a efectuar é uma opção estratégica, no entanto, tendo em conta todos os parâmetros descritos propõe-se o seguinte procedimento:

Tabela 4.2: recolhas a efectuar num sujeito vivo (1 rec p/ zona)		
Zona de recolha		Eficiência ponderada
Recolhas principais	Mão drt (dorso e palma)	59,1%
	Mão esq (dorso e palma)	59,1%
	Face	58,7%
	Mangas (drt+esq)	59,9%
	Zona anterior do vestuário	Indef. neste modelo
Recolha de recurso	Bolsos (drt+esq)	59,1%

Tabela 4.3: recolhas a efectuar num sujeito morto (1 rec p/ zona)		
Zona de recolha		Eficiência ponderada
Mão drt dorso		80%
Mão drt palma		80%
Mão esq dorso		80%
Mão esq palma		80%

Até agora, apenas tivemos em conta as zonas de deposição no sujeito. No entanto, existem outras duas superfícies onde podemos encontrar igualmente resíduos: na arma e na cápsula deflagrada.

Uma arma, devido à sua configuração e às reacções químicas que ocorrem no seu interior, é um instrumento difícil de limpar. Para eliminar os resíduos presentes é necessário desmontar a arma, esfregar todos os componentes com escovas e escovilhões e lavar com solventes adequados. Pela prática, é possível afirmar que este tipo de limpeza é rara pelo que é possível detectar resíduos de disparos efectuados em alturas diferentes e ao longo de um substancial período de tempo. Assim podemos dizer que as armas têm memória quanto aos disparos com elas efectuados e como tal não deverão ser objecto de recolha excepto em casos excepcionais.

As cápsulas deflagradas têm outro valor pois é possível efectuar recolhas no interior das mesmas (basta bater com a boca da cápsula sobre um stub). Sendo perfeitamente razoável assumir que no interior das cápsulas estão apenas os resíduos da sua deflagração, é possível estabelecer um nexos de causalidade entre os resíduos detectados num sujeito ou superfície e uma ocorrência onde tenha sido encontrado um elemento municipal deflagrado.

Embora exista um número reduzido de tipos de primário, sempre que sejam detectados resíduos em recolhas efectuadas deverá ser efectuada uma recolha extra nos elementos municipais deflagrados para comparação. O resultado pode permitir detectar caso existam diferenças significativas entre os resíduos detectados no sujeito e os presentes nos elementos municipais, sendo que por diferenças significativas se entende uma diferença entre os componentes principais como por exemplo a presença de estanho em vez de antimónio.

Com base no conjunto de recolhas definidas neste capítulo foi elaborado um fluxograma analítico e uma tabela de conclusões possíveis dos resultados obtidos que se encontram em anexo.

4.2 Munições analisadas

Uma das abordagens clássicas neste tipo de estudos passa por uma recolha de munições por fabricantes e calibres, porém os dados obtidos da revisão da literatura e a experiência adquirida indicam que esse tipo de amostragem pode ser redundante (dada a subcontratação existente entre as diversas marcas) e pouco exemplificativa (dada a partilha de primários entre os diversos calibres num determinado período e zona). Assim sendo, para a realização deste trabalho, optou-se por tentar obter amostras exemplificativas dos tipos de primários conhecidos:

- Com mercúrio e corrosivos;
- Com mercúrio e não corrosivos;
- Sem mercúrio e corrosivos;
- Sem mercúrio e não corrosivos (tipo Sinoxid);
- Sem chumbo (tipo Sintox);
- Mistura.

Destes, não foi possível obter amostras de primários corrosivos, dado já não serem fabricados há várias décadas.

Tabela 4.4 Lista de munições analisadas				
Amostra	Fabricante	Calibre	Marcações (Headstamp)	Projétil
1	S&B - Sellier & Bellot	9x19mm	S&B 9X19 NONTX	Ogival encamisado
2	S&B - Sellier & Bellot	9x19mm	S&B 9X19 08	Ogival encamisado
3	S&B - Sellier & Bellot	9x19mm	S&B 9X19 08	Ponta furada encamisado
4	CBC – Companhia Brasileira de Cartuchos	9x19mm	9mm LUGER CBC	Ogival encamisado
5	GFL – Giulio Flocchi, Lecco	7,65mm Browning	GFL 7.65mm	Ogival encamisado
6	Barnaul	9x19mm	9mm LUGER	Ogival encamisado
7	Federal	.22Lr	C	Ponta furada s\ camisa
8	S&B - Sellier & Bellot	9x19mm	S&B 9mm LUGER	Ponta furada encamisado
9	EDP – Olympic Ammunition	9x19mm	E.D.P. 9x19	Ogival encamisado
10	FNM – Fabrica Nacional de Munições	9x19mm	FNM 99-6	Ogival encamisado
11	RP –	.38ACP	RP 380 AUTO	Ogival

	Remington Peters			encamisado
12	HP – Hirtenberg Patronen	7,65mm Browning	HP 7.65	Ogival encamisado
13	GFL – Giulio Fiocchi, Lecco	.357 Magnum	G.F.L. 357 MAGNUM	Truncado semi-encamisado
14	Winchester	.357 Magnum	Winchester 357 MAG	Truncado revestido
15	FNM – Fabrica Nacional de Munições	7,62x51mm	FNM 74-12	Ogival encamisado
16	FNM – Fabrica Nacional de Munições	5,56x45mm	FNM 90-3	Ogival encamisado
17	FNM – Fabrica Nacional de Munições	7,62x39mm	7.62x39 FNM 1-84	Ogival encamisado
18	711 – Podolsk, Russia	7,62x39mm	711 75	Ogival encamisado
19	539 – Tula Cartridge Works, Russia	7,62x39mm	539 66	Ogival encamisado
20	IPM – Industria Portuguesa de Munições	12	I.P.M. 12 PORTUGAL	Bagos de chumbo
21	S\ marca	12	12	Bagos de chumbo
22	Remington	12	REMINGTON 12 GA	Bagos de chumbo
23	Fiocchi	12	FIOCCHI 12 ITALY	Bagos de borracha
24	Eley	12	ELEY 12	Bagos de borracha

Para obter os resíduos o procedimento habitual segue os seguintes passos:

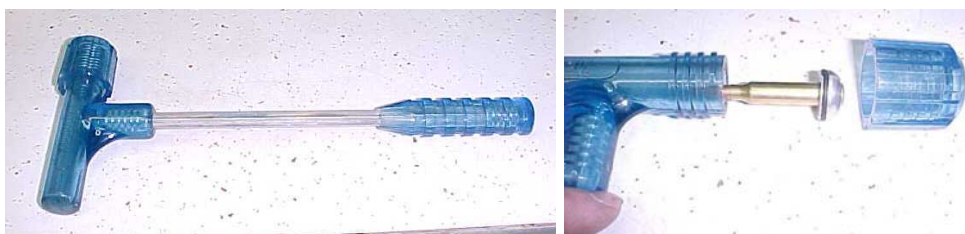
- Seleccionar uma arma de calibre adequado;
- Limpar rigorosamente a arma desmontando-a e lavando com solventes;
- Deflagrar a munição em causa em condições de segurança (carreira de tiro ou caixão balístico);
- Bater ou raspar a cápsula deflagrada sobre o kit de recolha.

Todo este procedimento é não só moroso como requer um conjunto substancial de meios e é susceptível de transferências secundárias da arma ou do local onde é efectuado o disparo.

Conforme vimos anteriormente as partículas características de resíduos de disparo de armas de fogo são aqueles que têm origem no primário contido na escorva. Nesse caso para a análise em questão não tem interesse a carga propulsora ou o projectil como tal a técnica tradicional é desnecessariamente complicada pois apenas estamos a usar a arma como suporte da munição e mecanismo de percussão e o local como forma segura de parar o projectil.

A técnica empregue neste trabalho consistiu em:

- Desmontar a munição com recurso a um martelo cinético;
- Fixar a cápsula com a escorva intacta num torno de precisão;
- Colocar um kit de recolha sobre a boca da cápsula, protegendo o suporte e o torno com um disco de papel de filtro;
- Percutir a munição com um furador e um pequeno martelo.



Figuras 4.8 e 4.9: martelo cinético e montagem da munição. (Fotos do autor)

Figura 4.10: montagem usada para a recolha de resíduos. (Foto do autor)

Esta técnica permite uma economia de meios, uma enorme facilidade de utilização, uma melhor amostragem do produto da deflagração do primário e principalmente a eliminação dos factores susceptíveis de causarem uma transferência secundária.

Quando recorremos à técnica tradicional de recolha obtemos uma pequena fracção das partículas em causa pois a esmagadora maioria foi libertada aquando da deflagração. Quando observamos o kit no SEM, vemos apenas alguma partículas por campo. A técnica empregue neste trabalho elimina estas perdas e permite obter uma muito melhor amostragem pois fica depositado sobre a fita de carbono um filme de resíduos.

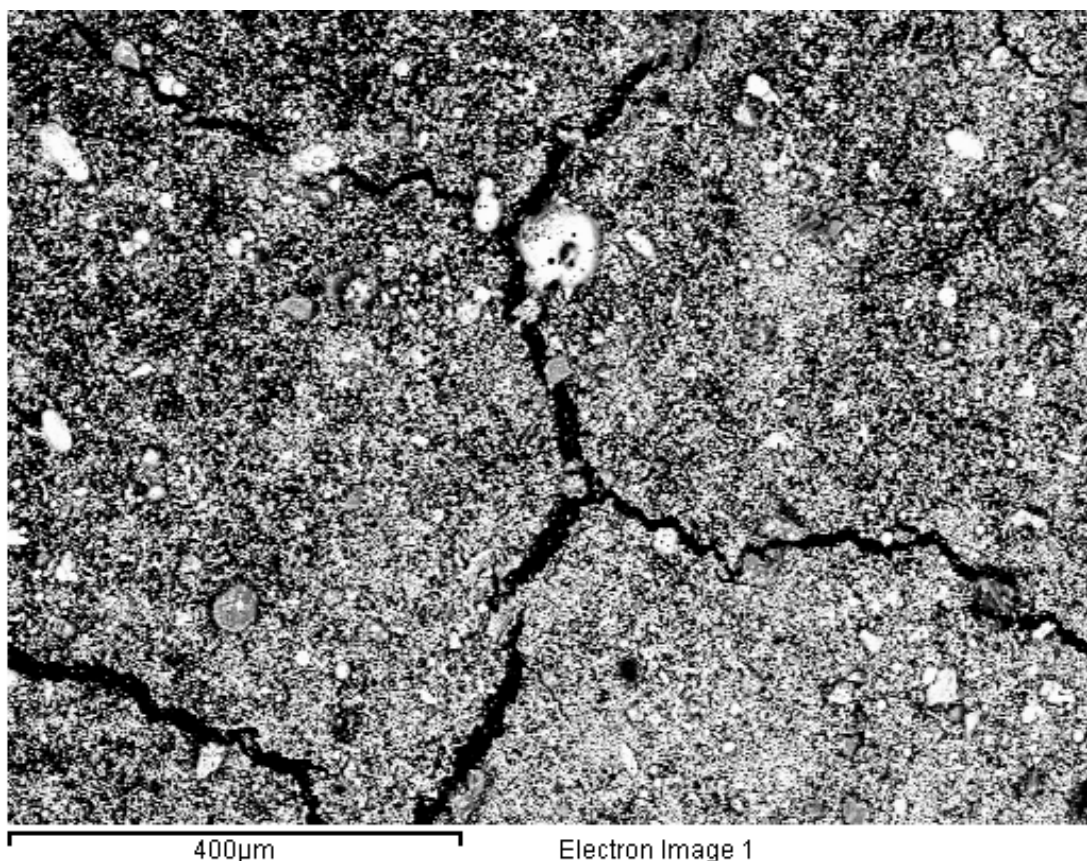


Figura 4.11: filme de resíduos obtidos com a técnica aplicada.

As amostras foram analisadas segundo os parâmetros visíveis nas Fig. 4.12 e 4.13.

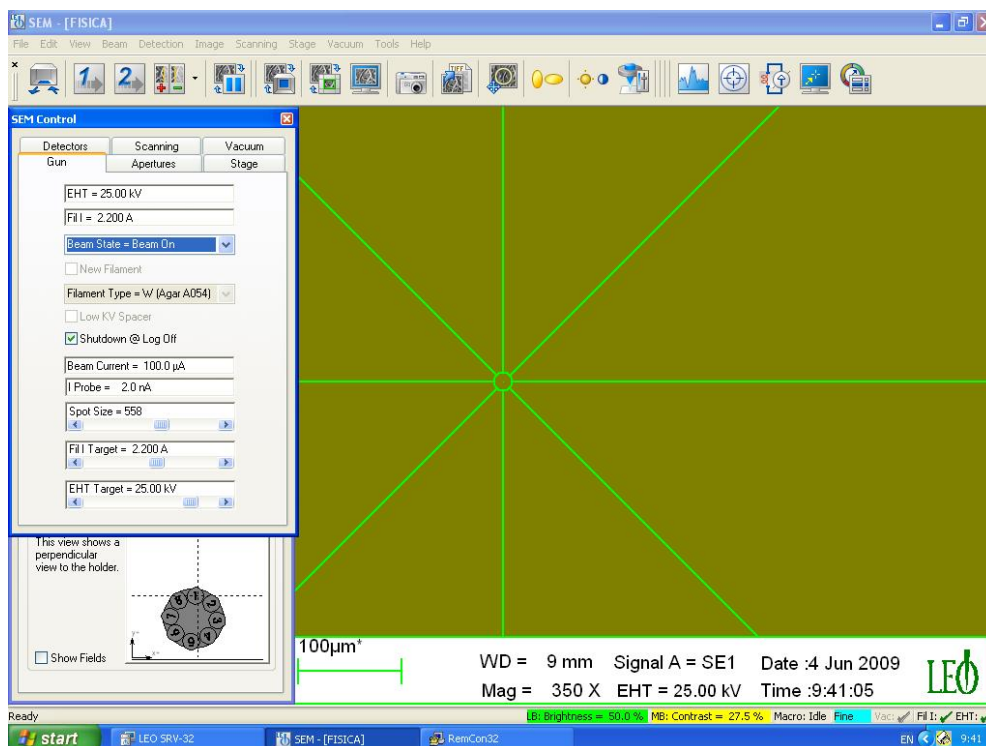


Figura 4.12: parâmetros analíticos usados no MEV.

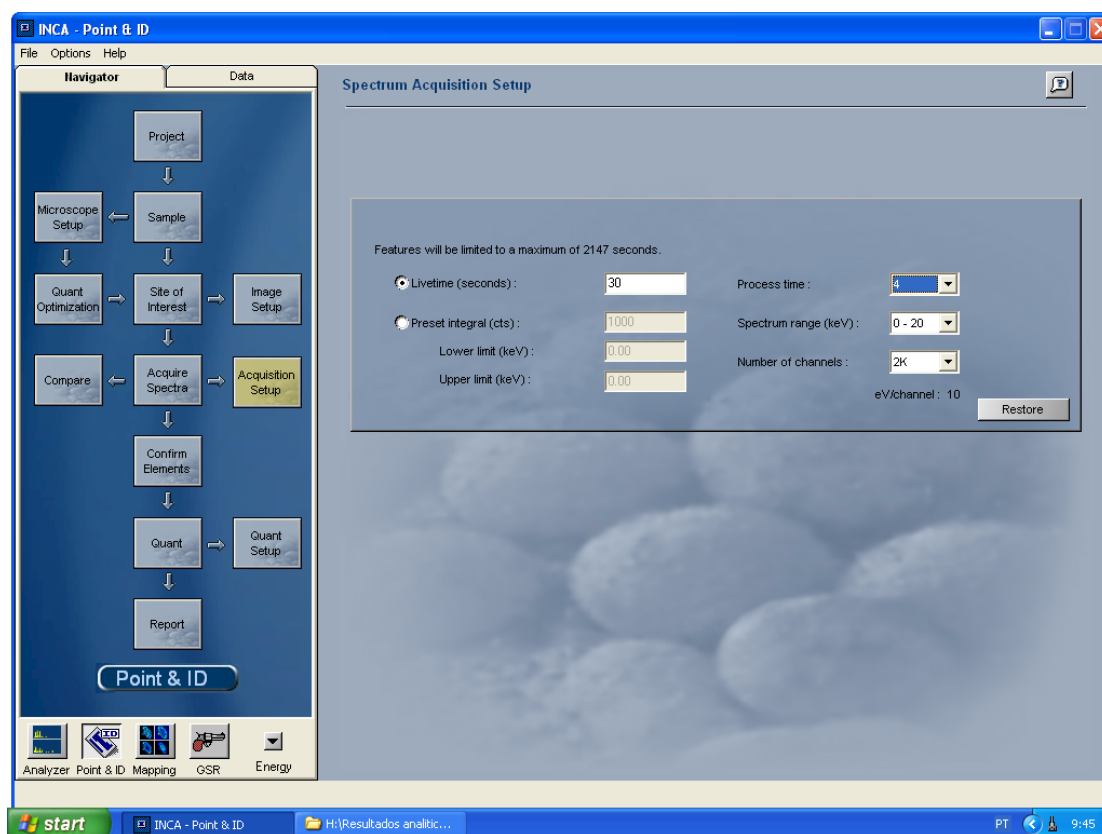


Figura 4.13: parâmetros analíticos usados no XEDS.

Por cada amostra foram obtidos três espectros gerais a uma ampliação de 350x e posteriormente foram seleccionadas três partículas e obtidos um espectro de cada a 700X. No total foram obtidos 138 espectros (não foi possível deflagrar a munição n.º 20 provavelmente devido à sua idade).

4.2.1: Resultados experimentais

5 Conclusões

Existem diversas abordagens a um trabalho deste tipo. É possível fazer uma recolha sistemática de amostras culminada em centenas de espectros. É plausível analisar matematicamente a técnica, desde a emissão do electrão à detecção da radiação X passando pela interacção do feixe com a amostra.

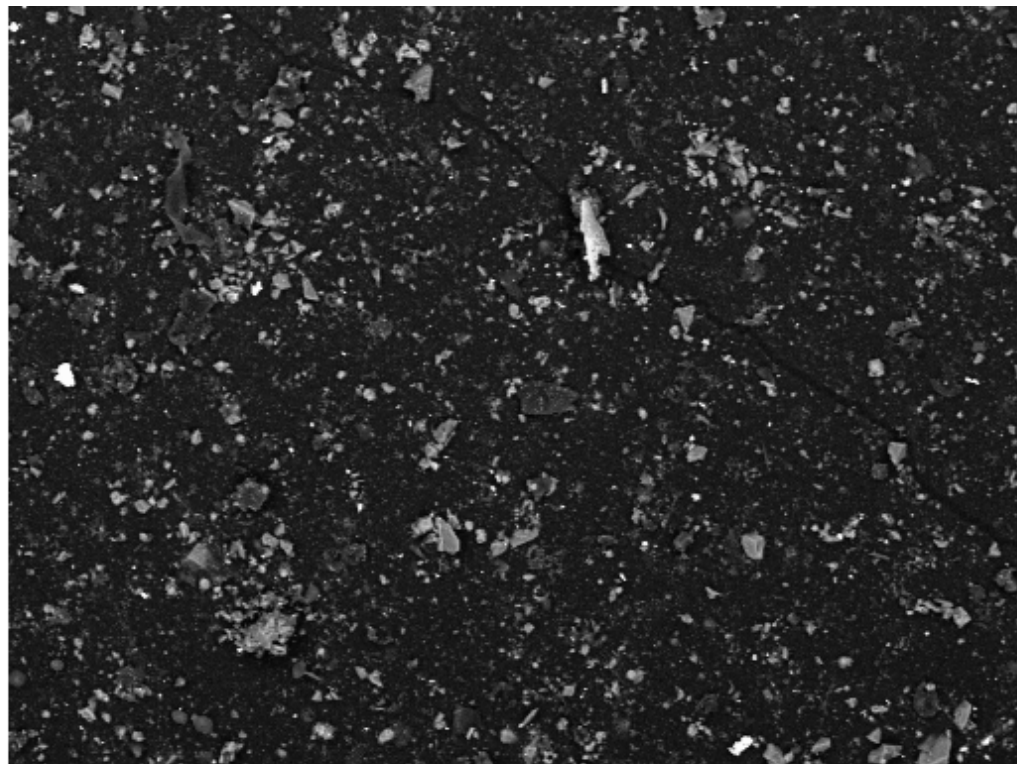
Sendo todas estas abordagens pertinentes, é um facto que o presente trabalho tem por objectivo uma dissertação no âmbito da Engenharia Física tendo sido elaborado em ambiente de trabalho real. Assim, no presente trabalho, optou-se por uma abordagem mais prática ou seja, pretendeu-se obter alguns dados para o uso de quem no dia a dia lida com a necessidade de analisar e interpretar resíduos de disparo de armas de fogo.

As certezas científicas aliadas ao pragmatismo necessário, para a produção de prova material no âmbito da investigação criminal, foram a linha de rumo do presente trabalho. Assim, com base na teoria, obtiveram-se valores que permitem quantificar áreas de deposição dos resíduos, bem como qualificar as formas de deposição, e melhor definir as zonas a ser objecto de recolha podendo contribuir para uma recolha mais eficaz em sede de inspecção judiciária. Tendo em conta as zonas definidas, foi igualmente possível atribuir um valor para a eficácia das recolhas, o que permite uma melhor interpretação dos resultados obtidos em casos reais.

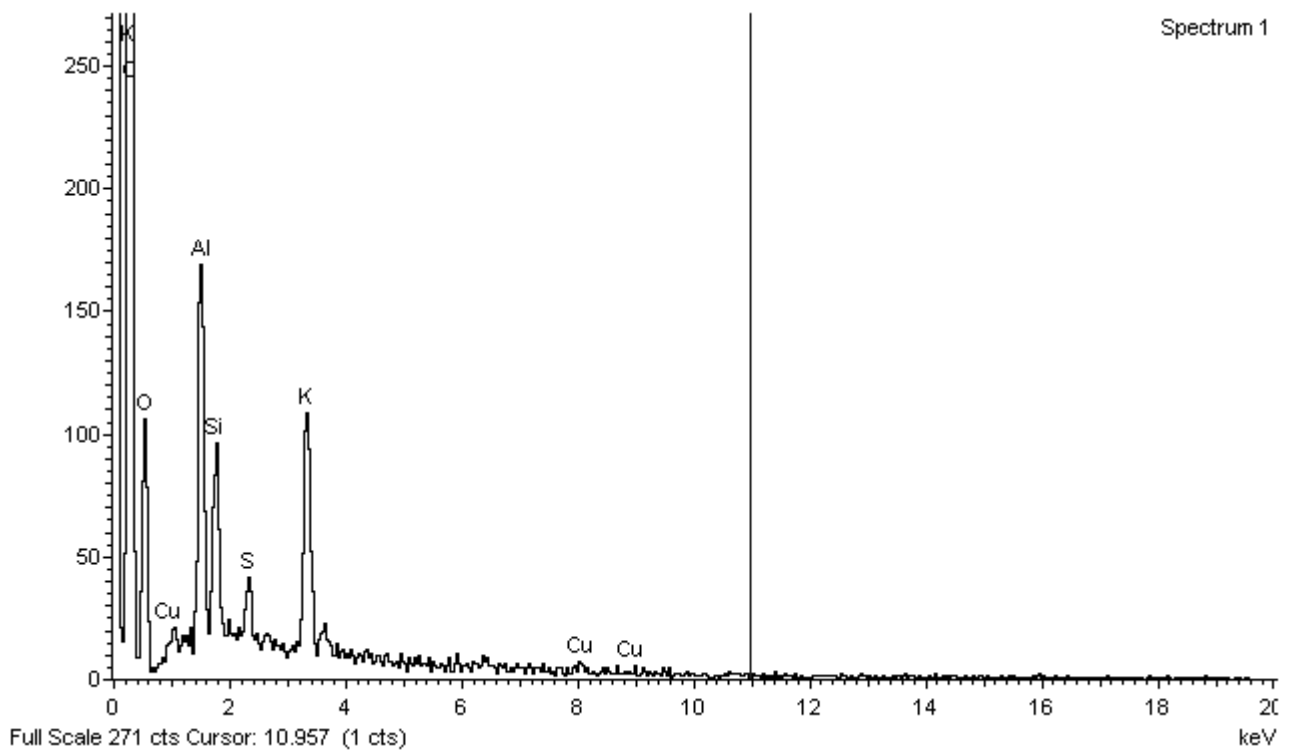
Com base na prática, foram analisadas 24 amostras de munições o que permitiu concluir que existe de facto um grupo restrito de composições de primários e que, apesar do seu elevado valor probatório genérico, as variações de composições detectadas permitem individualizar ocorrências em casos específicos.

A conciliação de todo o trabalho permitiu também elaborar uma ferramenta prática para quem tenha de efectuar este tipo de perícia: um fluxograma analítico e respectiva tabela de conclusões. Esta ferramenta permite uma agilização de procedimentos e, principalmente, pode ser um garante de igualdade de tratamento a qual é fundamental perante a lei.

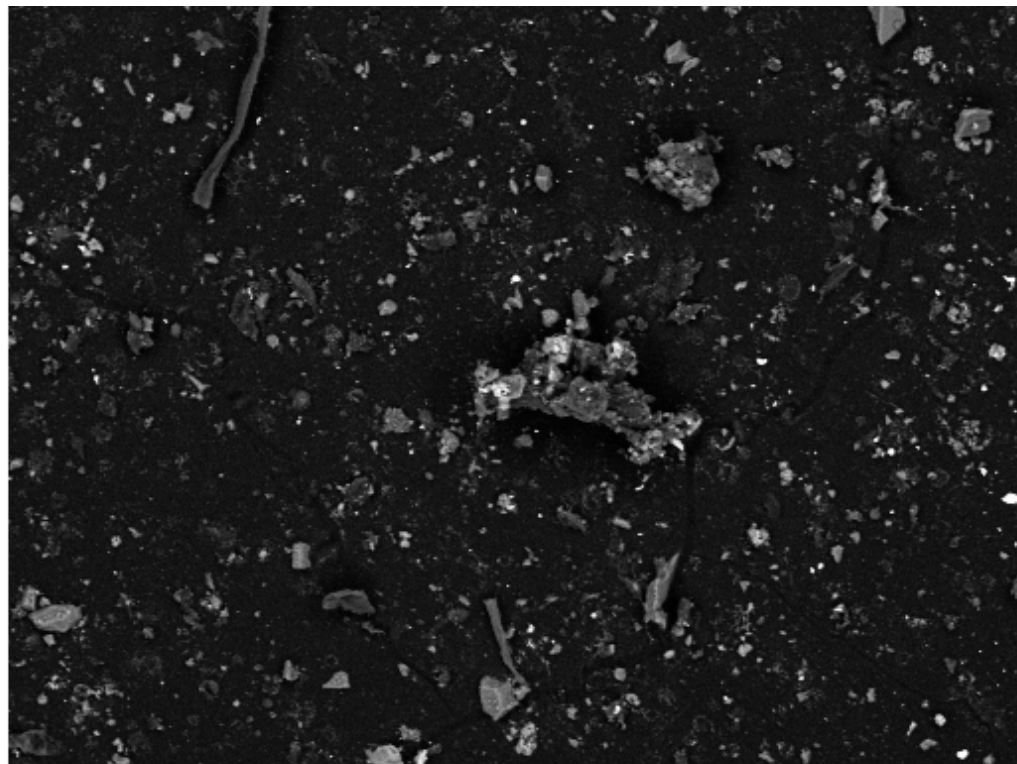
Amostra 1



Electron Image 1

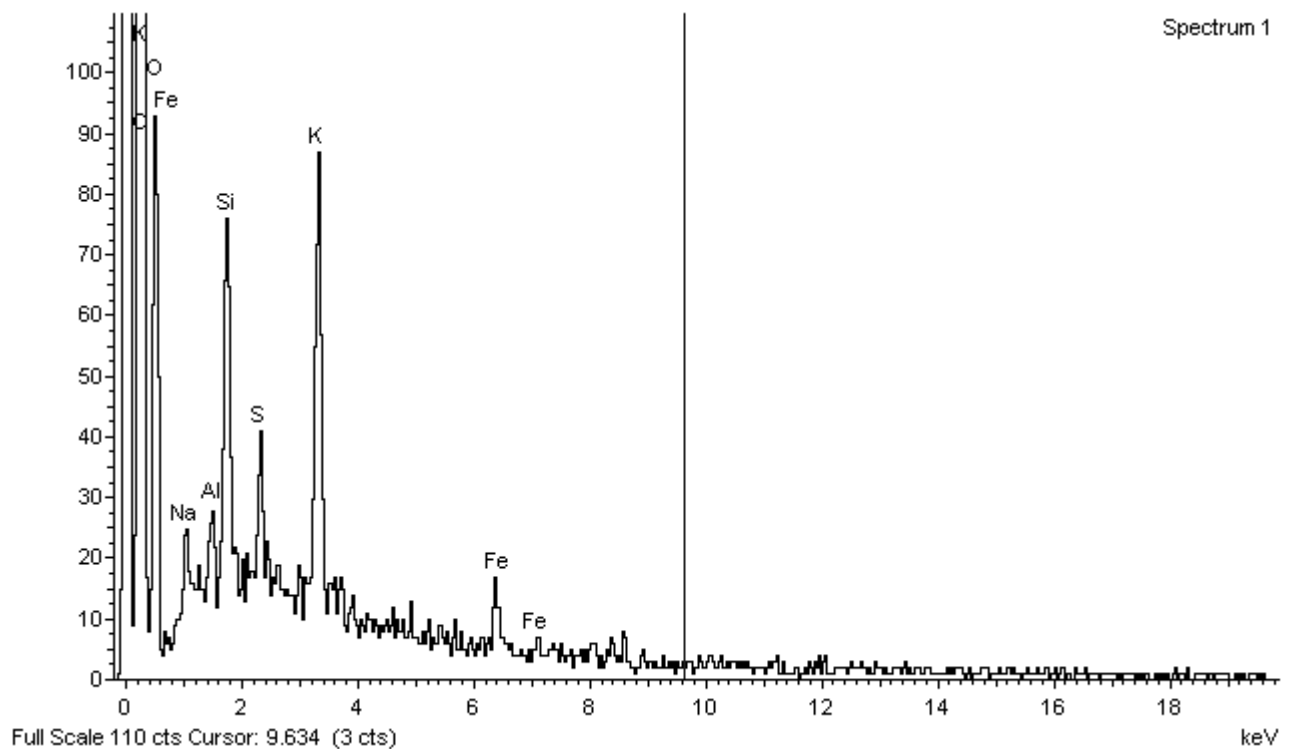


Amostra 1

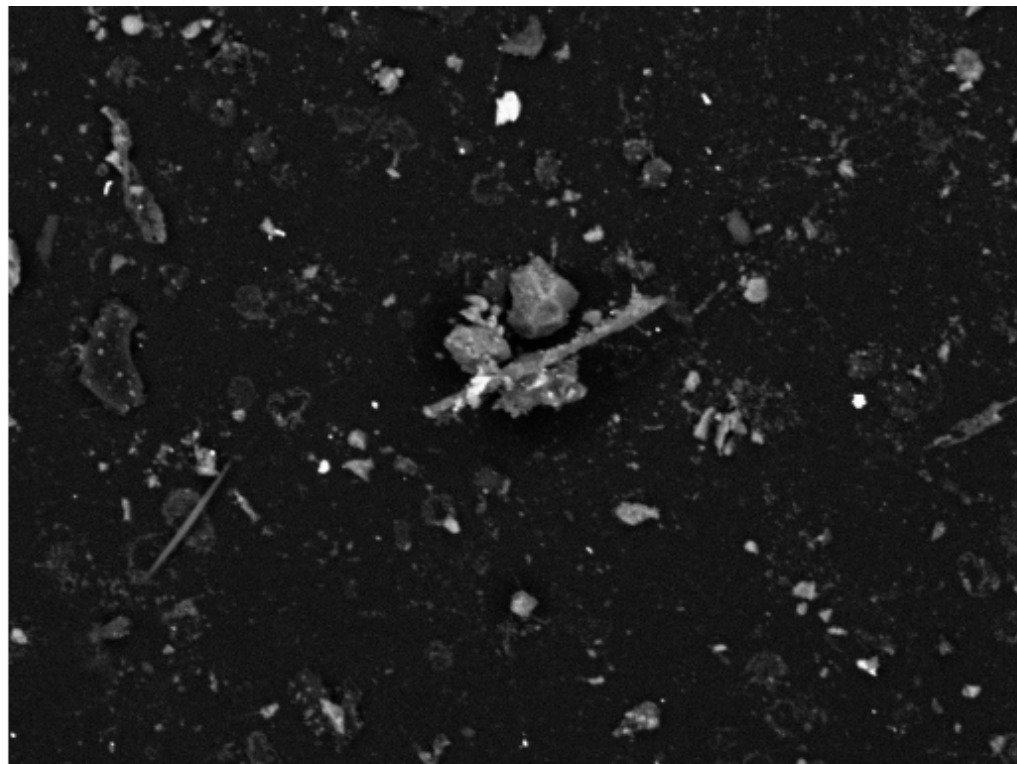


400µm

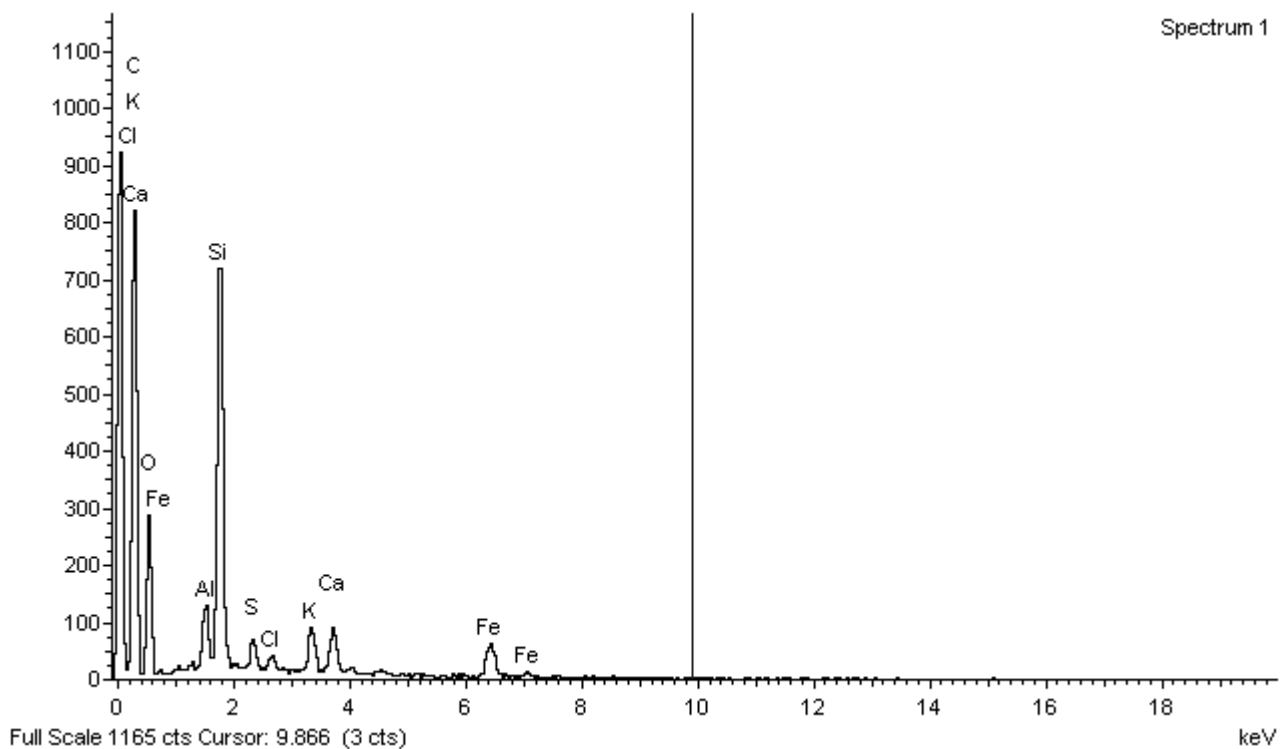
Electron Image 1



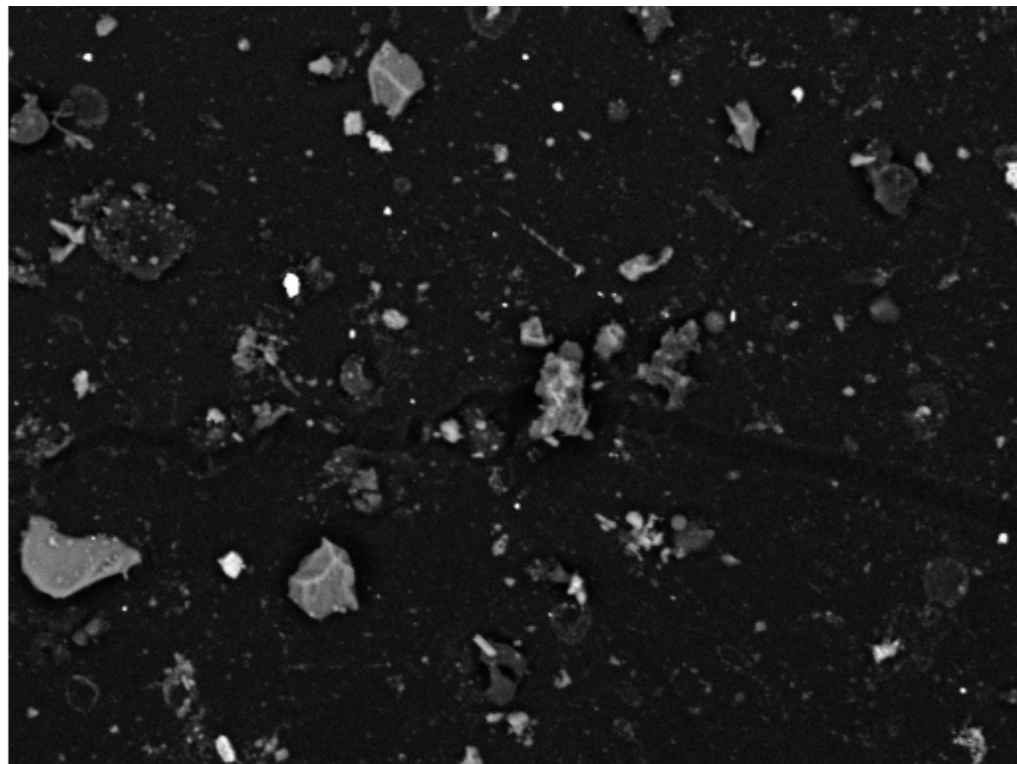
Amostra 1



Electron Image 1

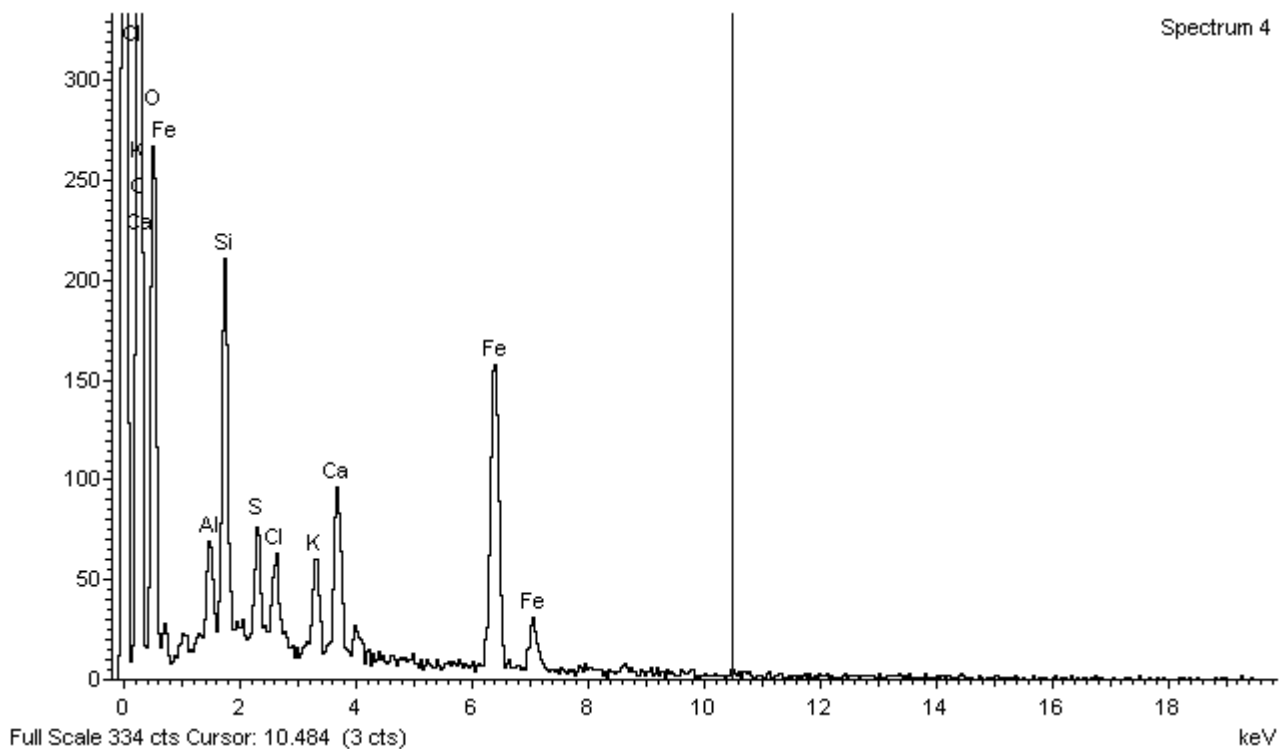


Amostra 1

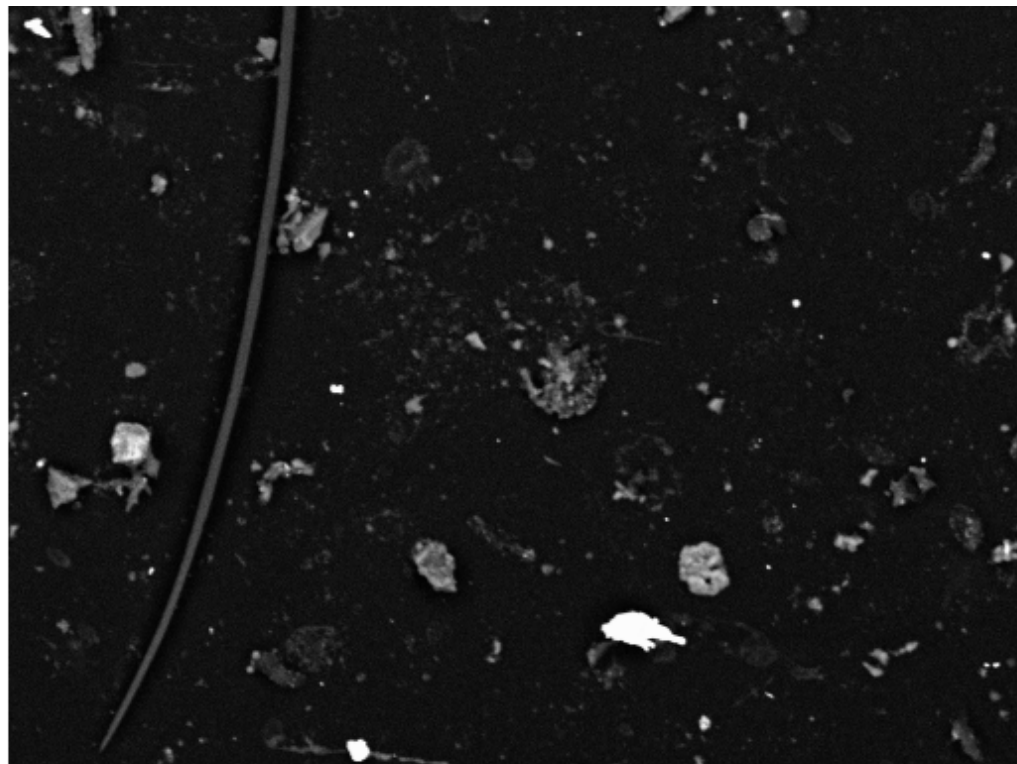


200µm

Electron Image 1

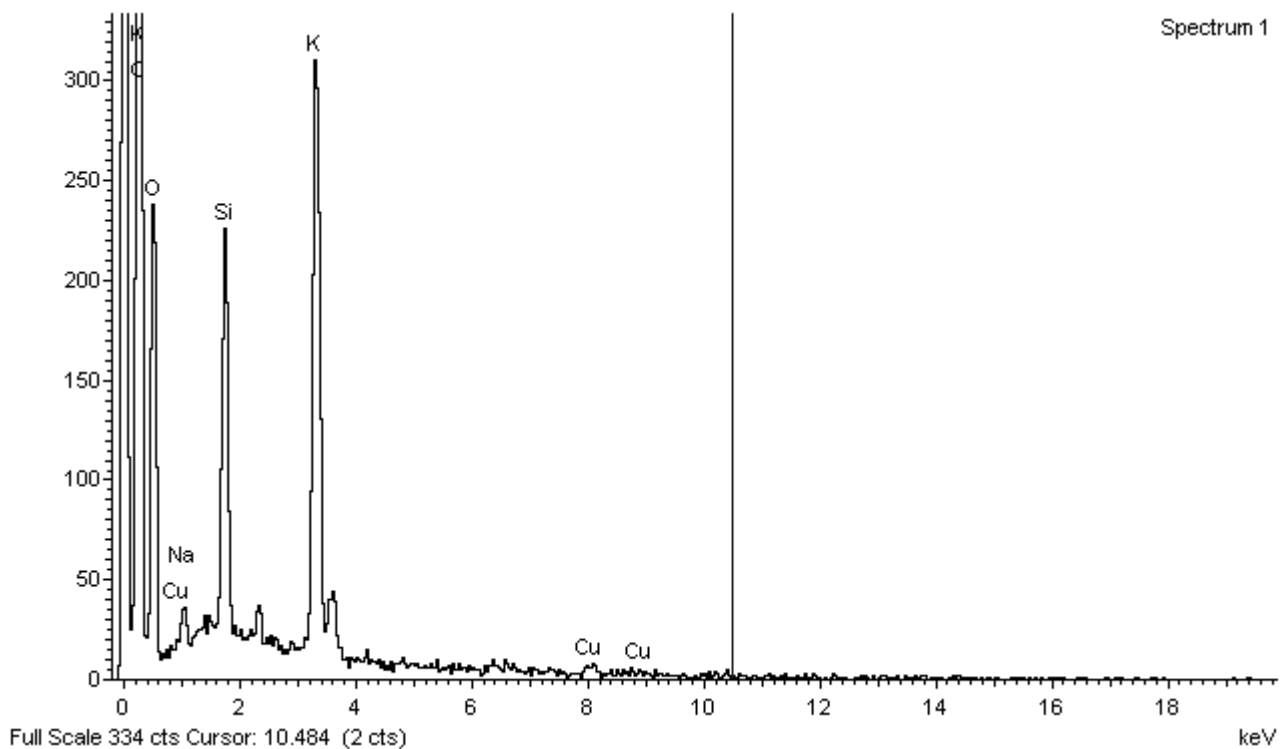


Amostra 1



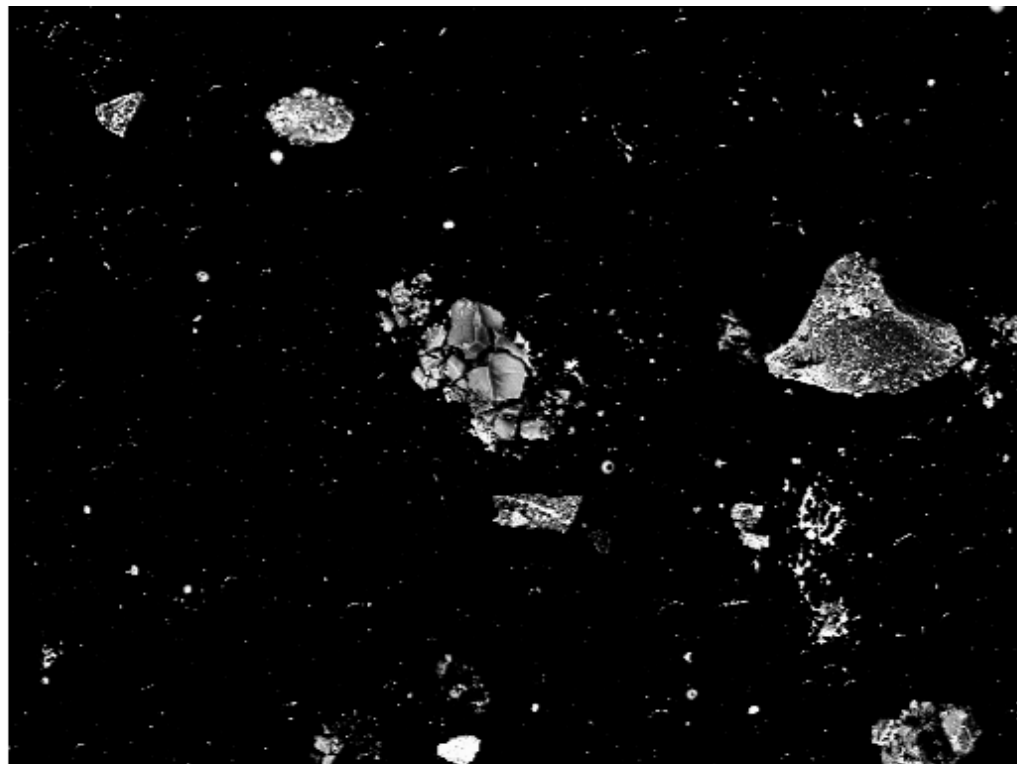
200µm

Electron Image 1



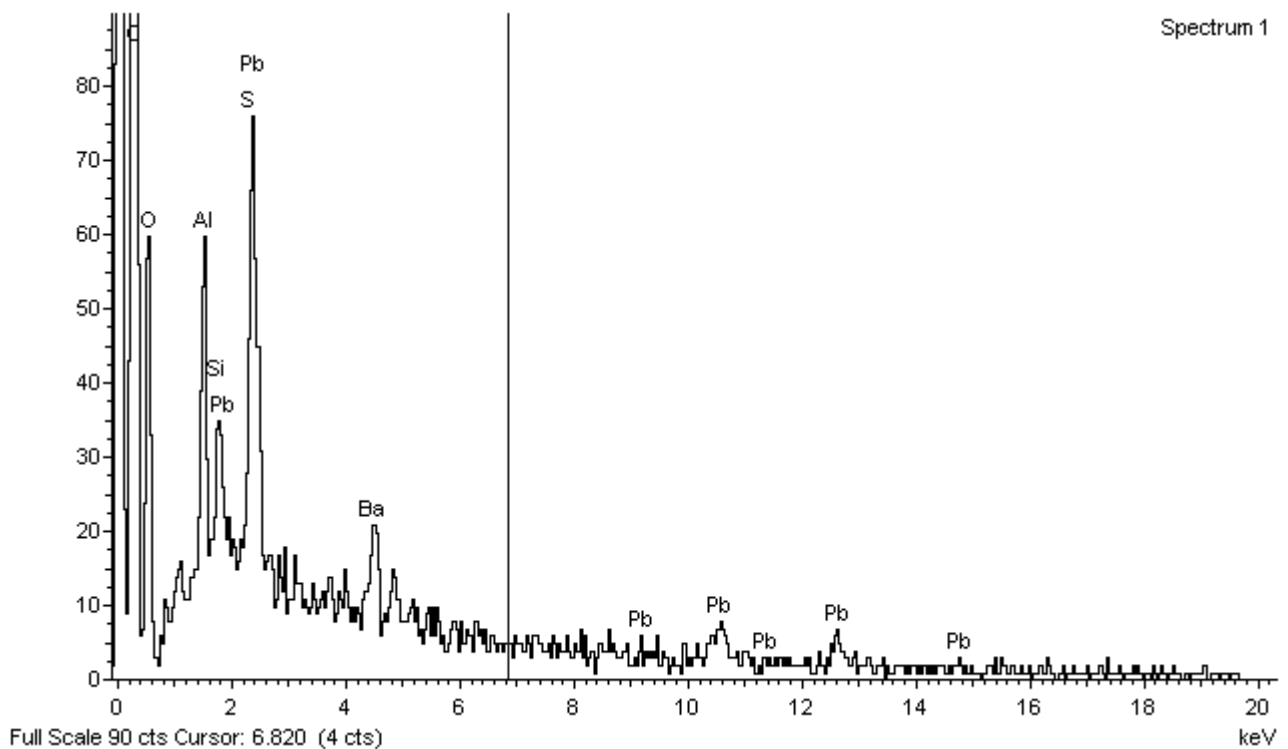
Spectrum 1

Amostra 2

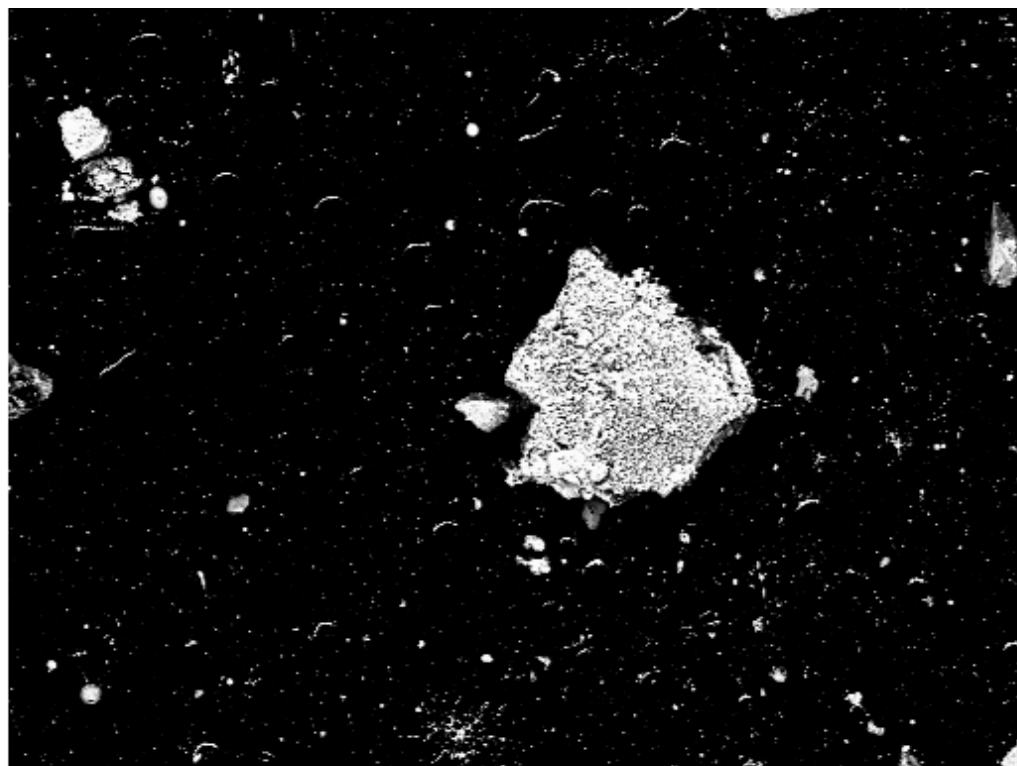


400µm

Electron Image 1

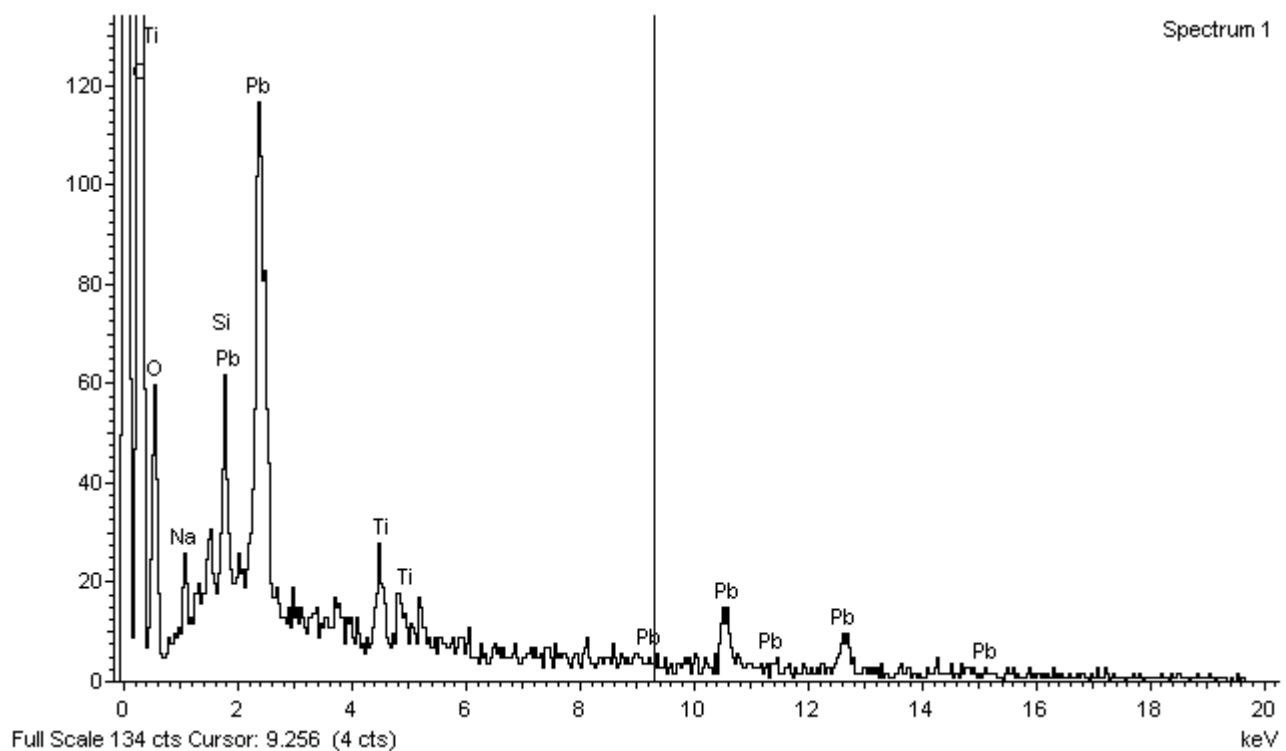


Amostra 2



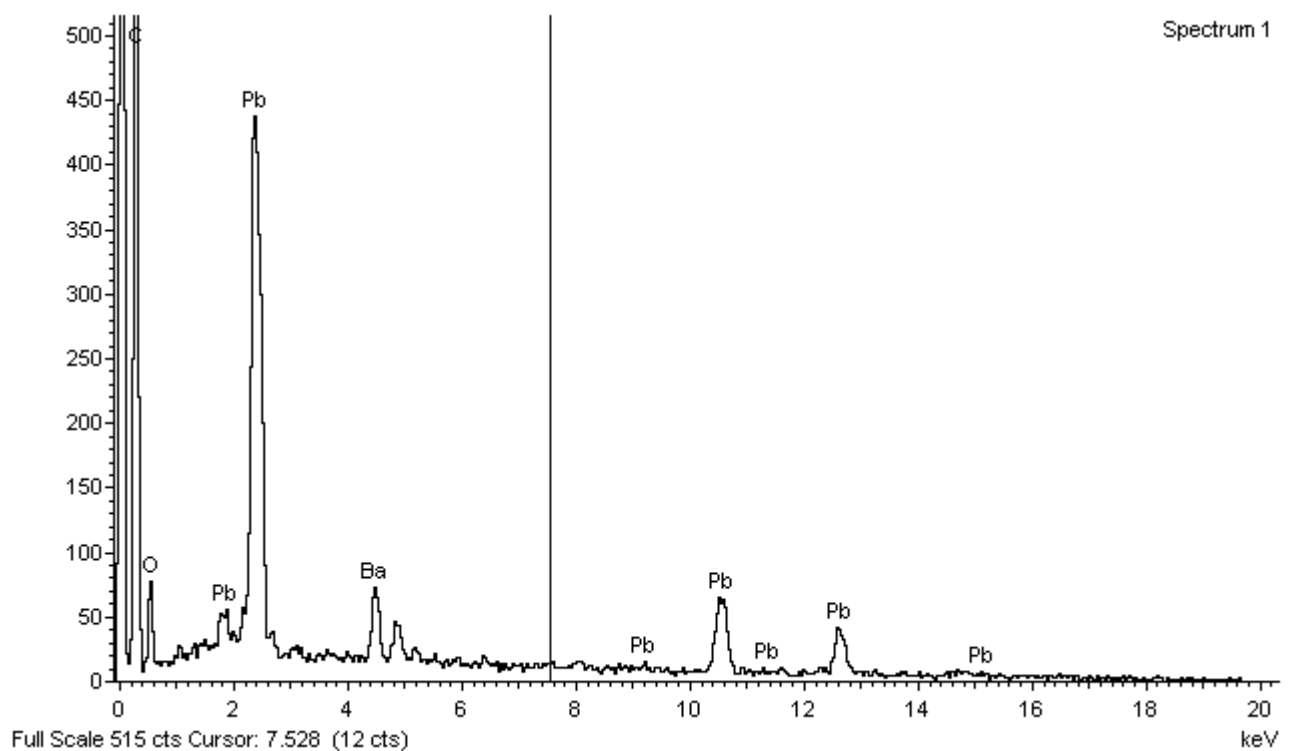
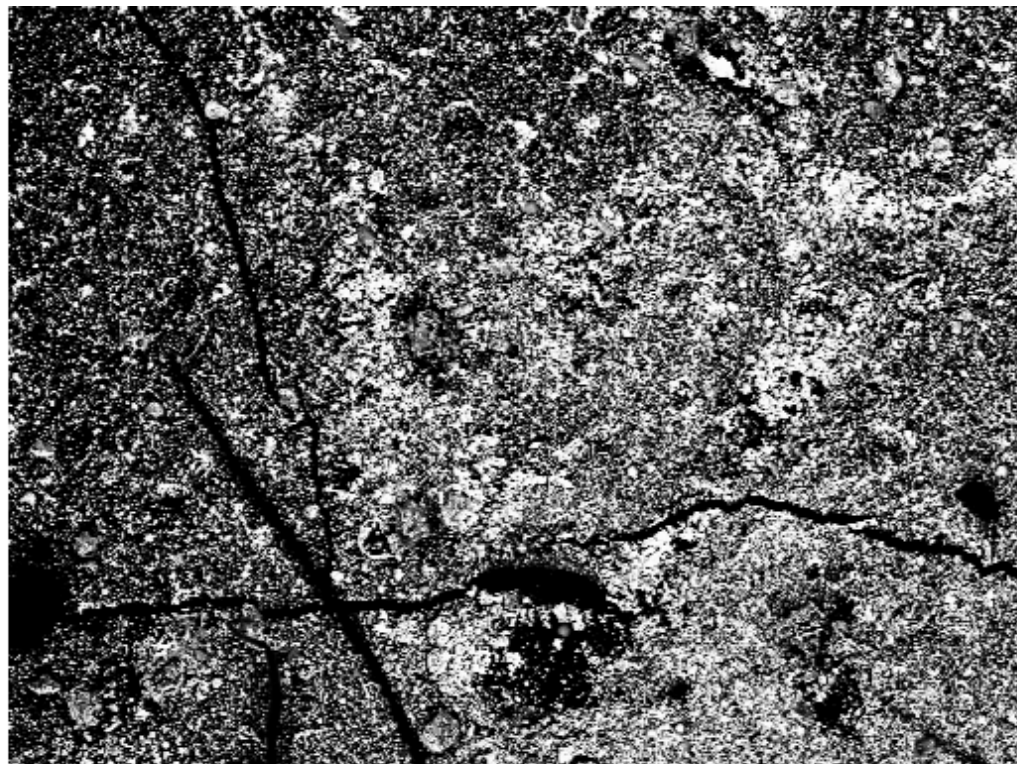
400µm

Electron Image 1

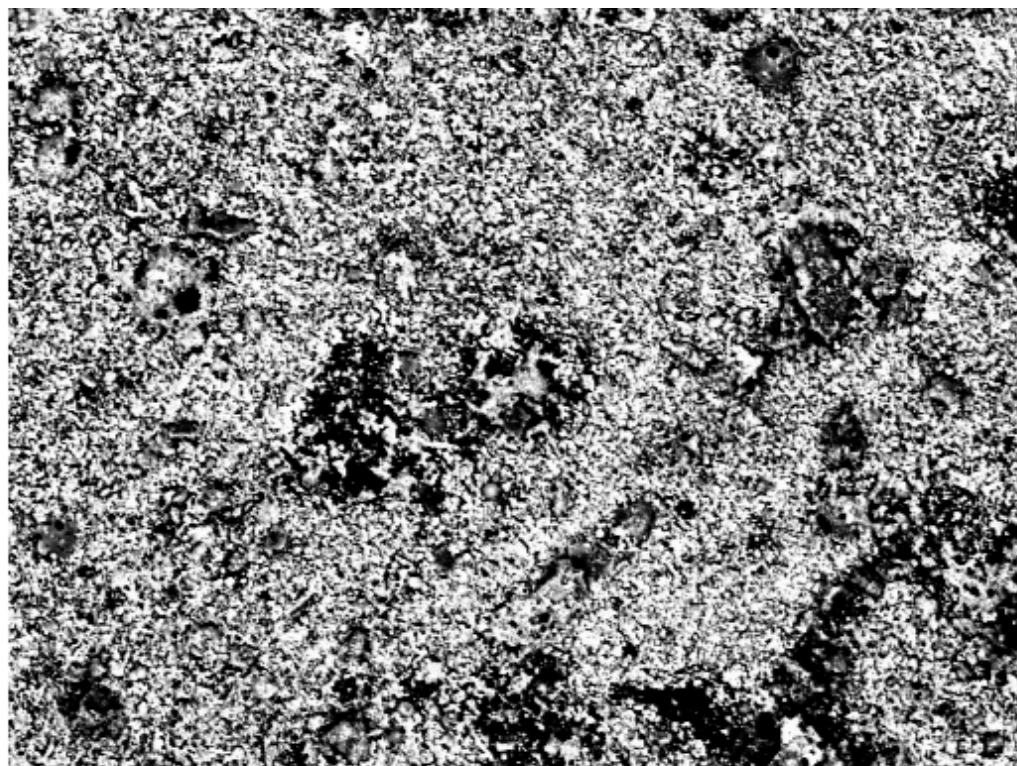


Spectrum 1

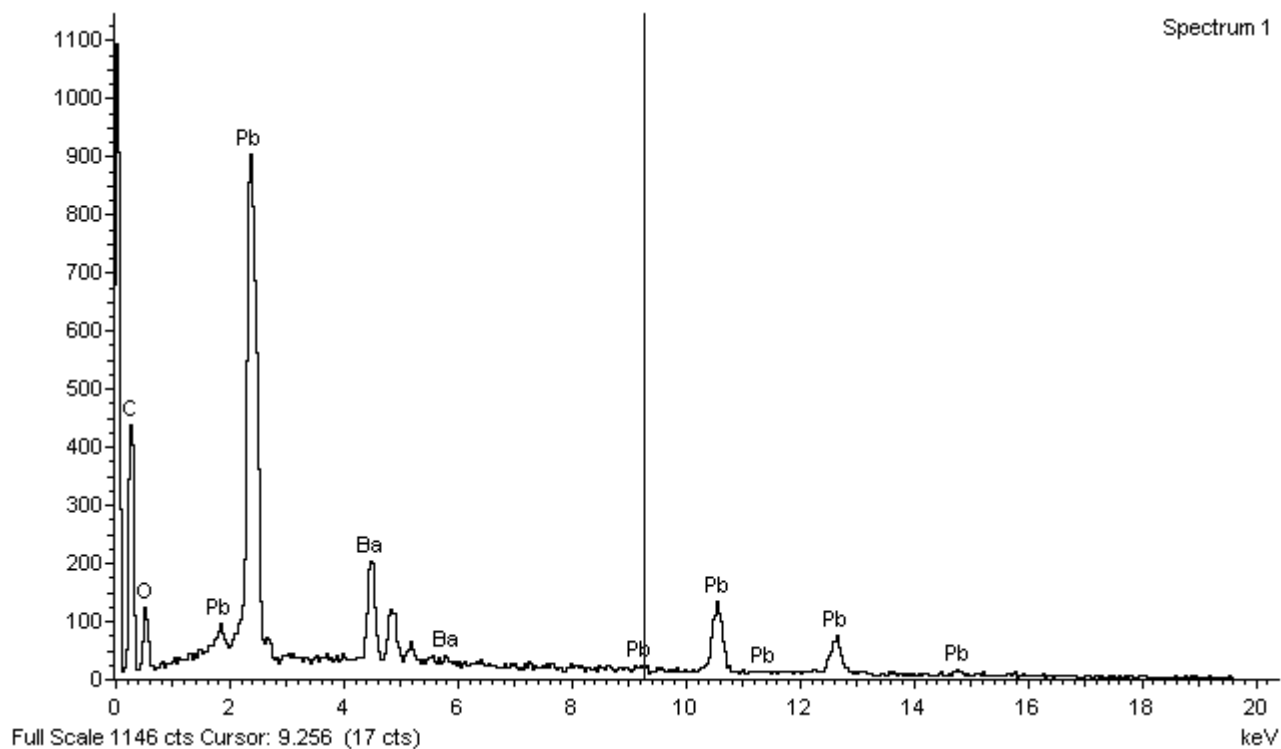
Amostra 2



Amostra 2



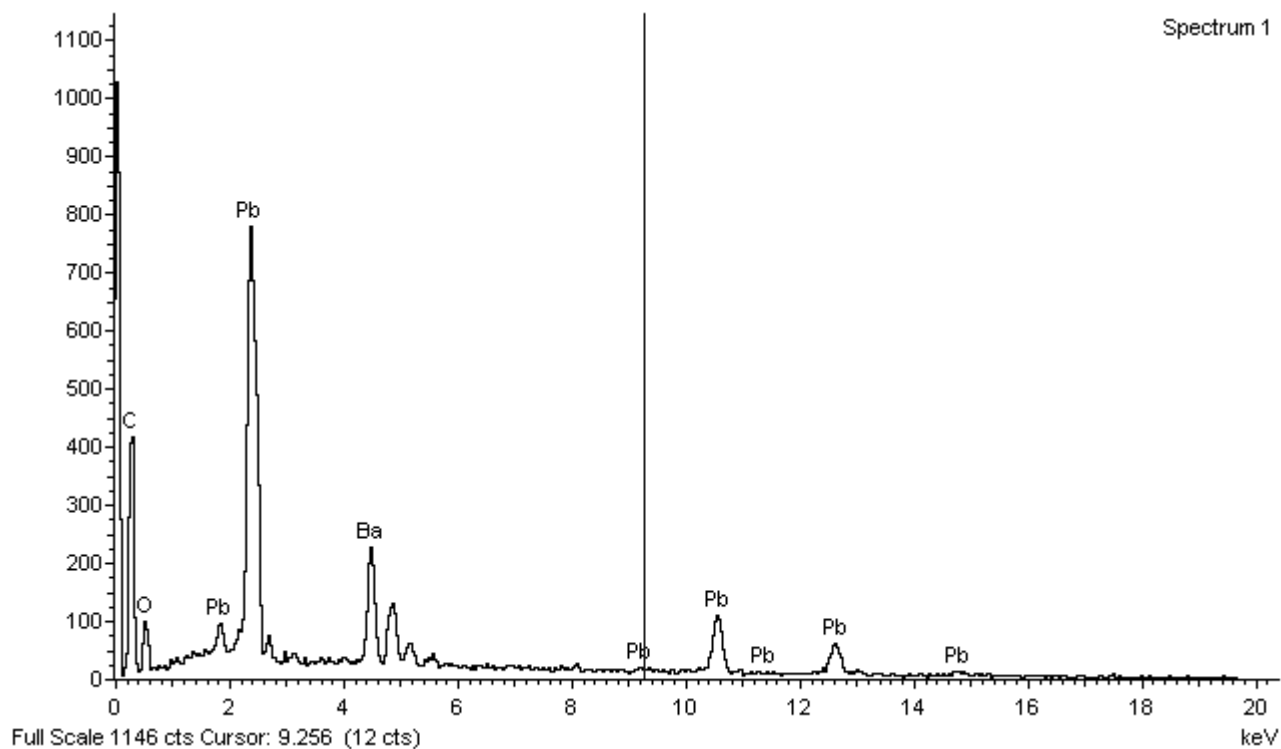
Electron Image 1



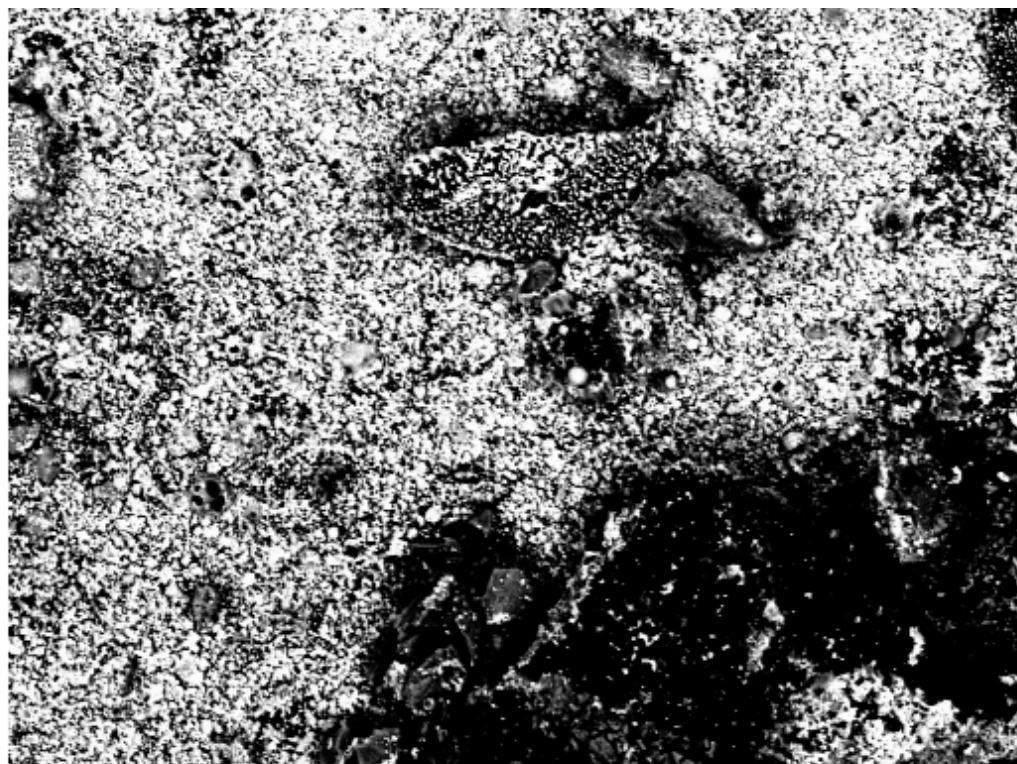
Amostra 2



Electron Image 1

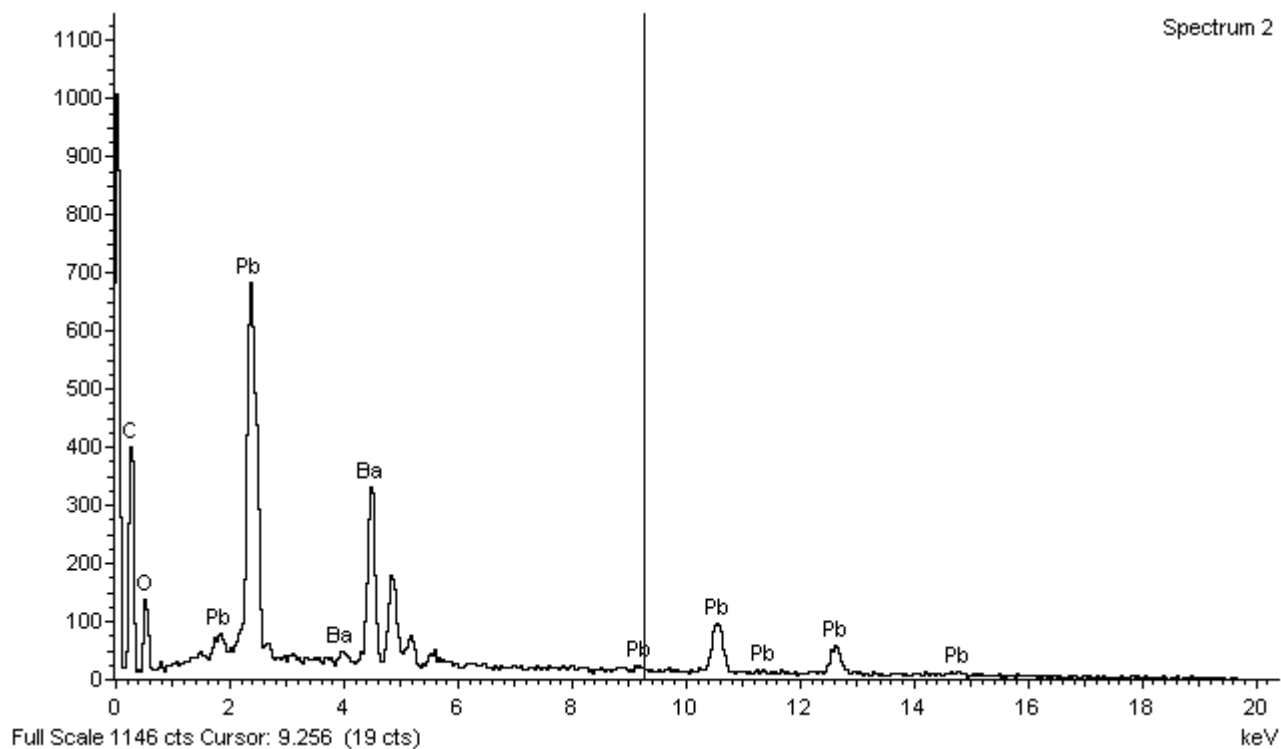


Amostra 2



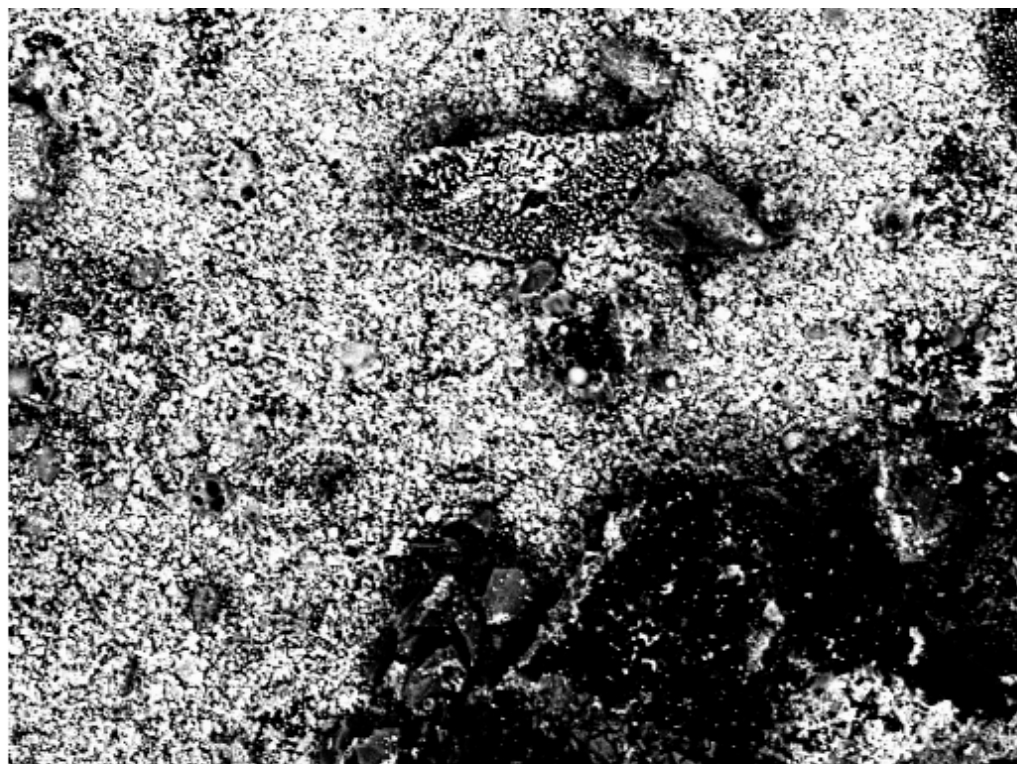
200µm

Electron Image 1



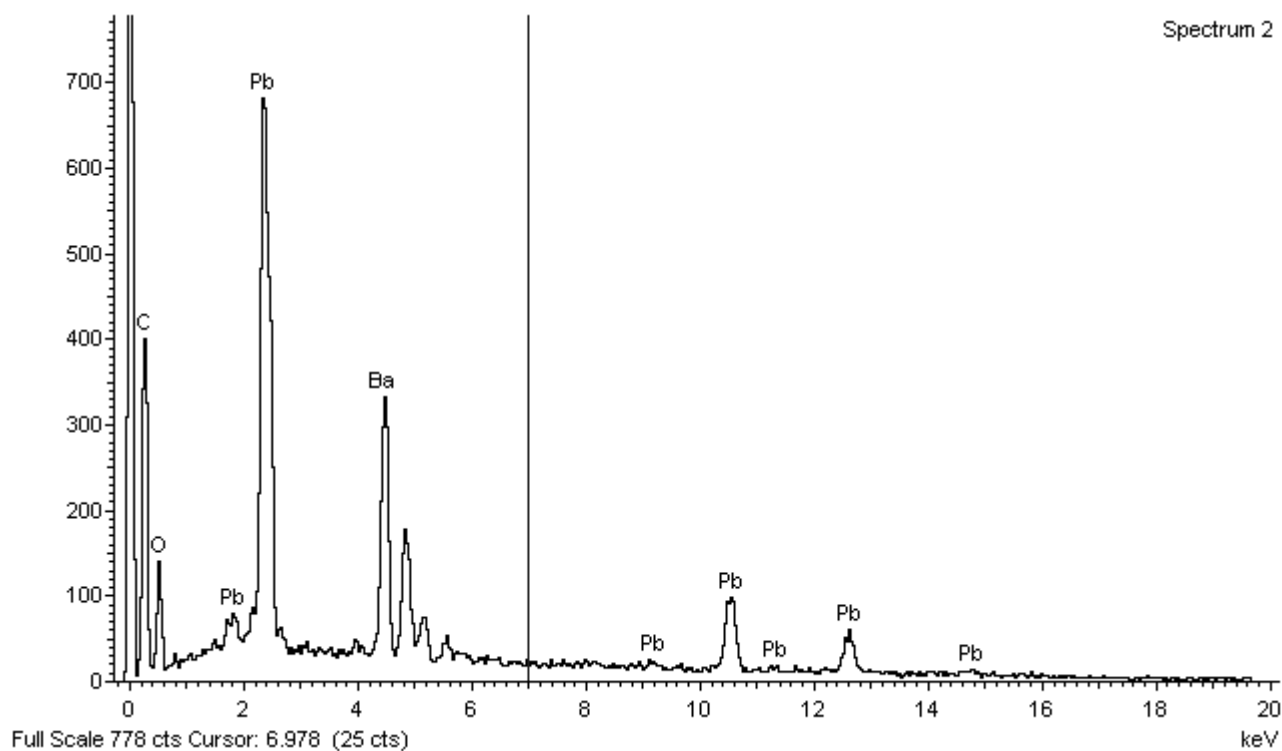
Spectrum 2

Amostra 2

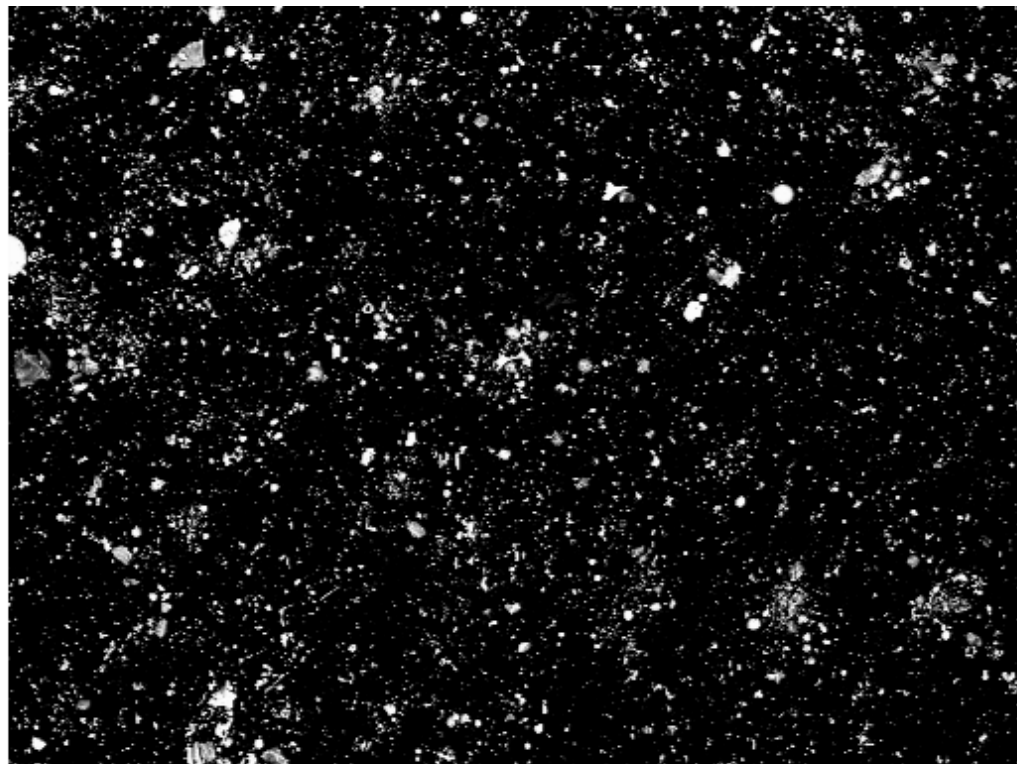


200µm

Electron Image 1

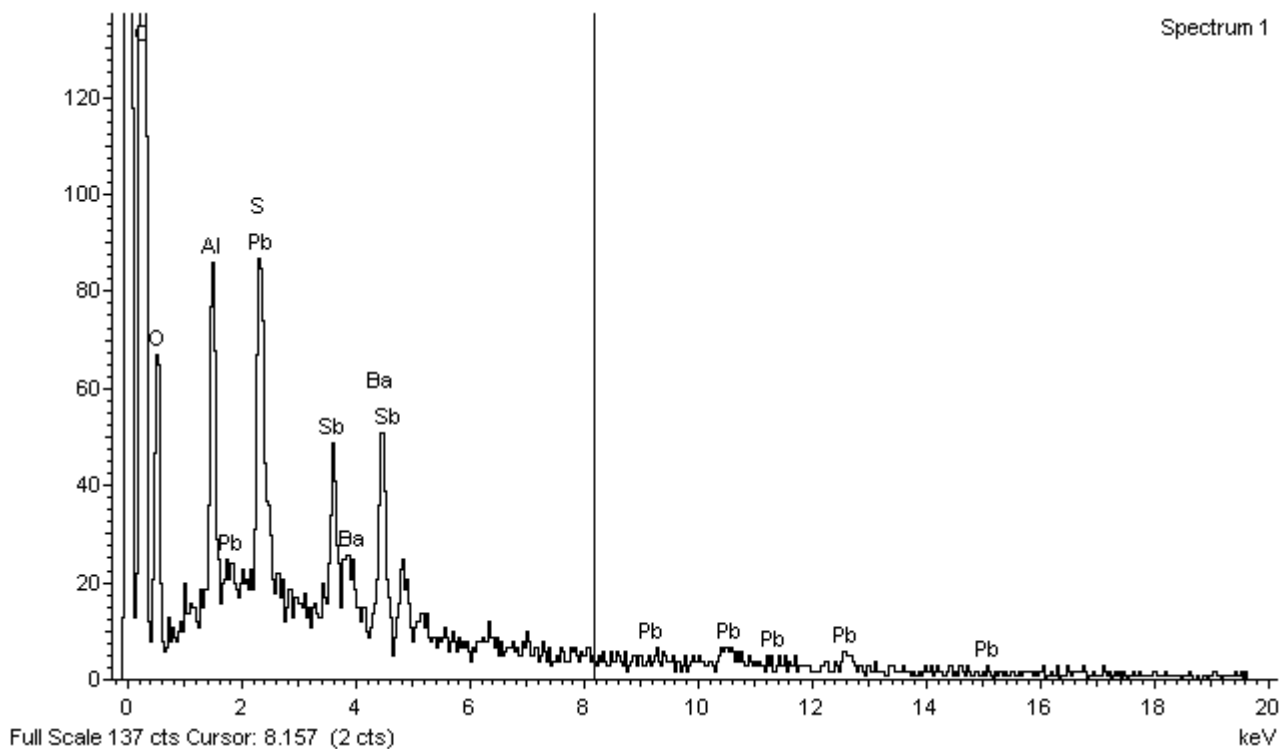


Amostra 3

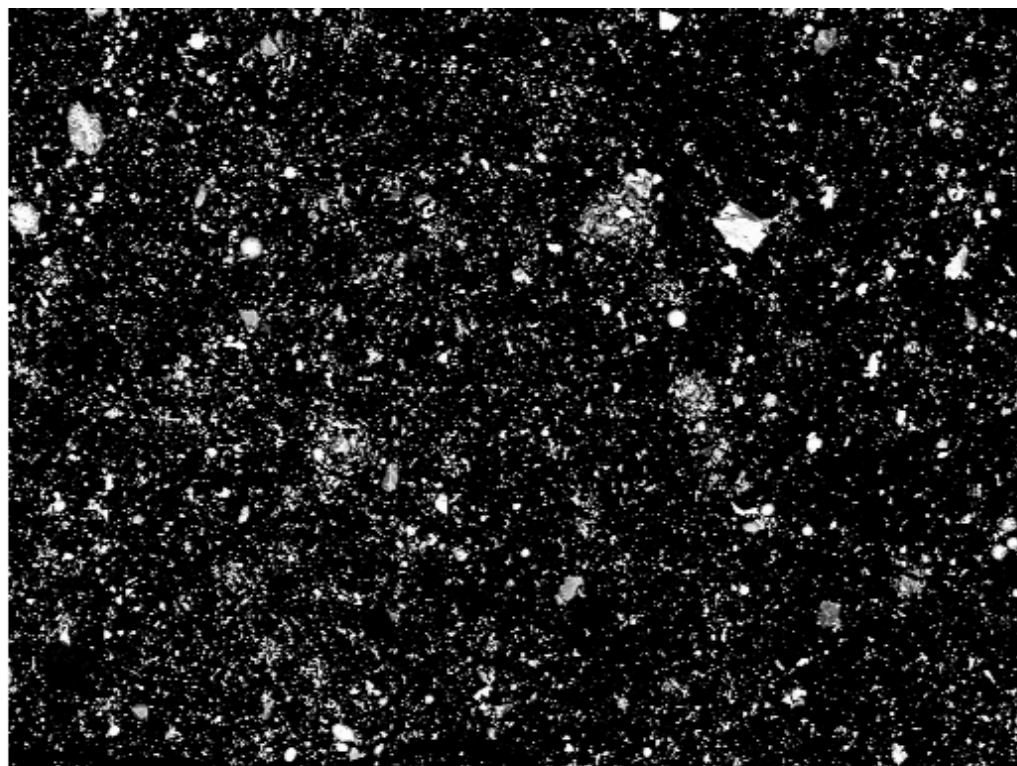


400µm

Electron Image 1

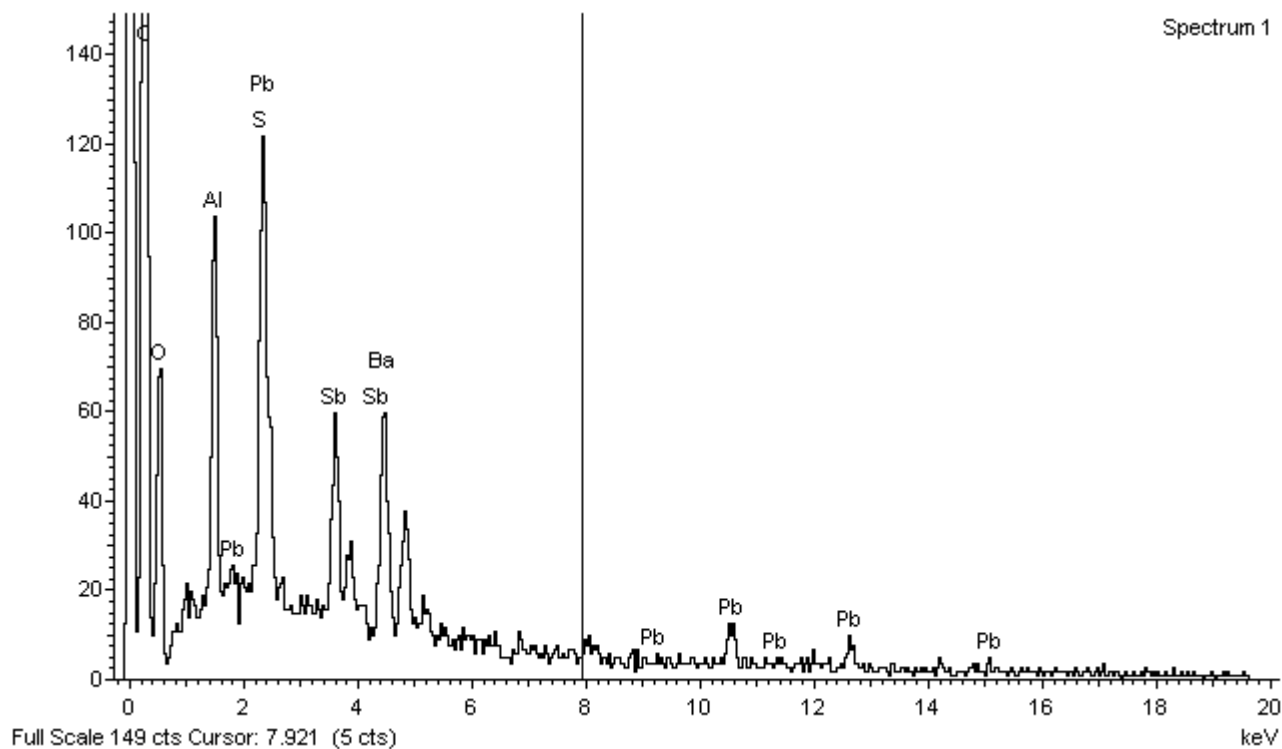


Amostra 3

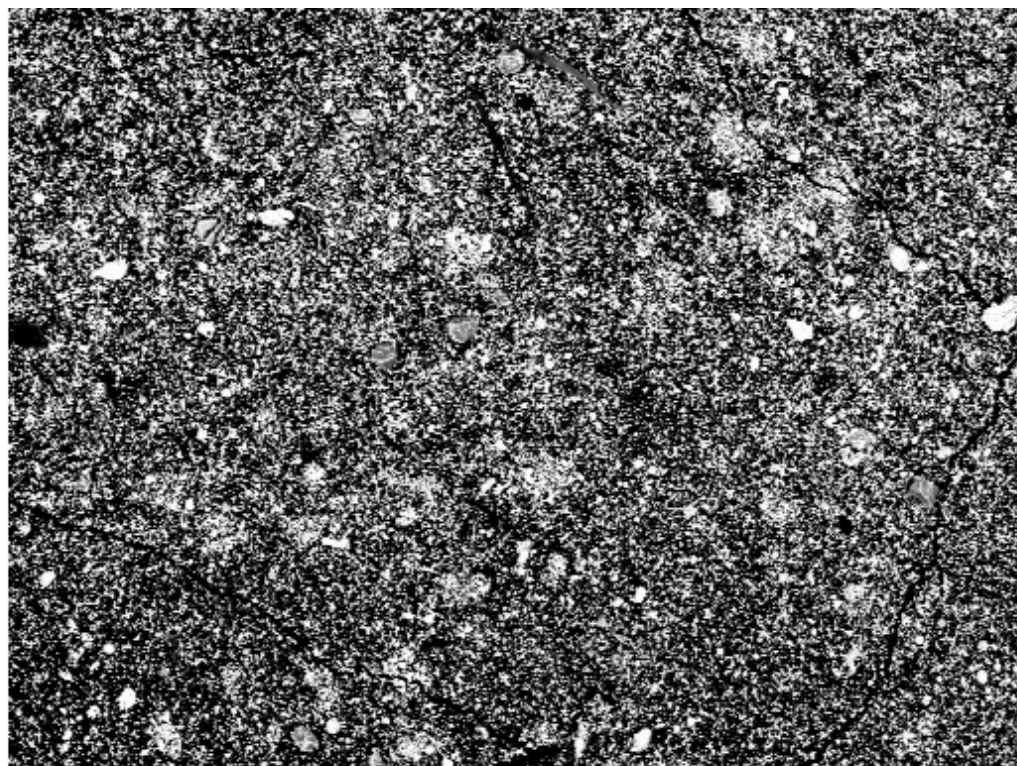


400µm

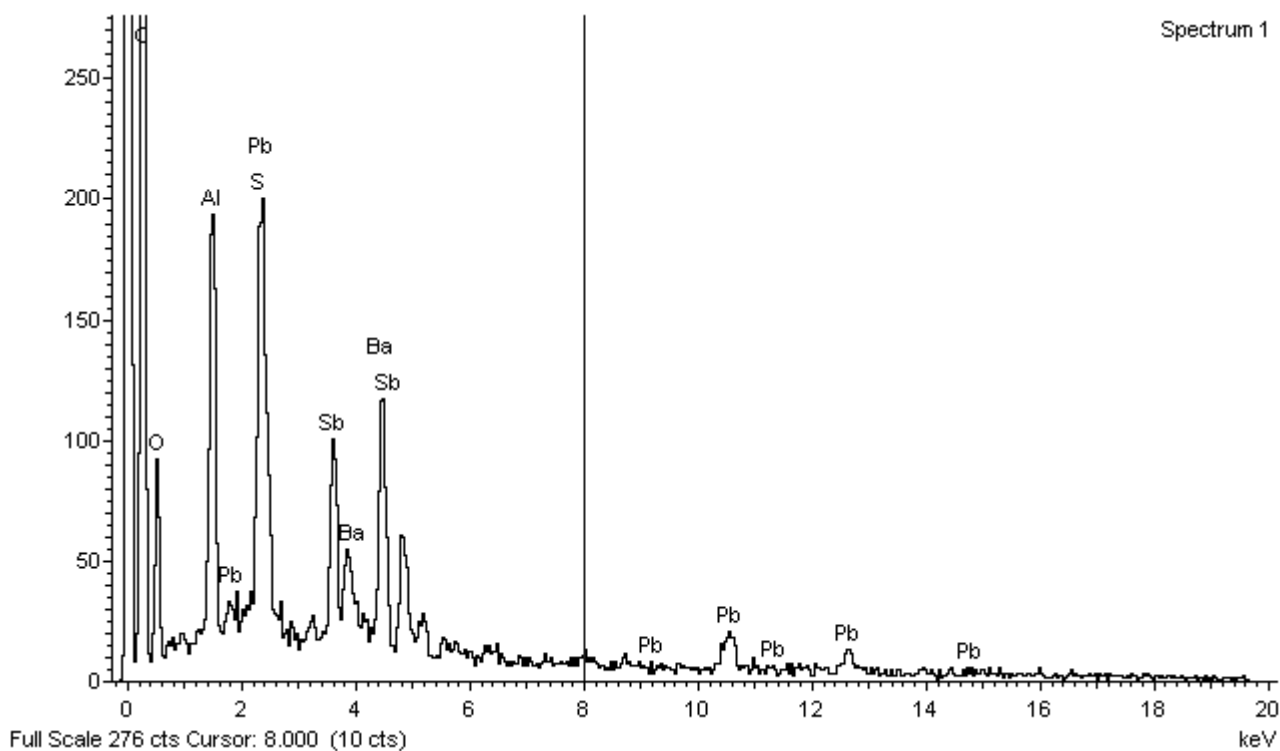
Electron Image 1



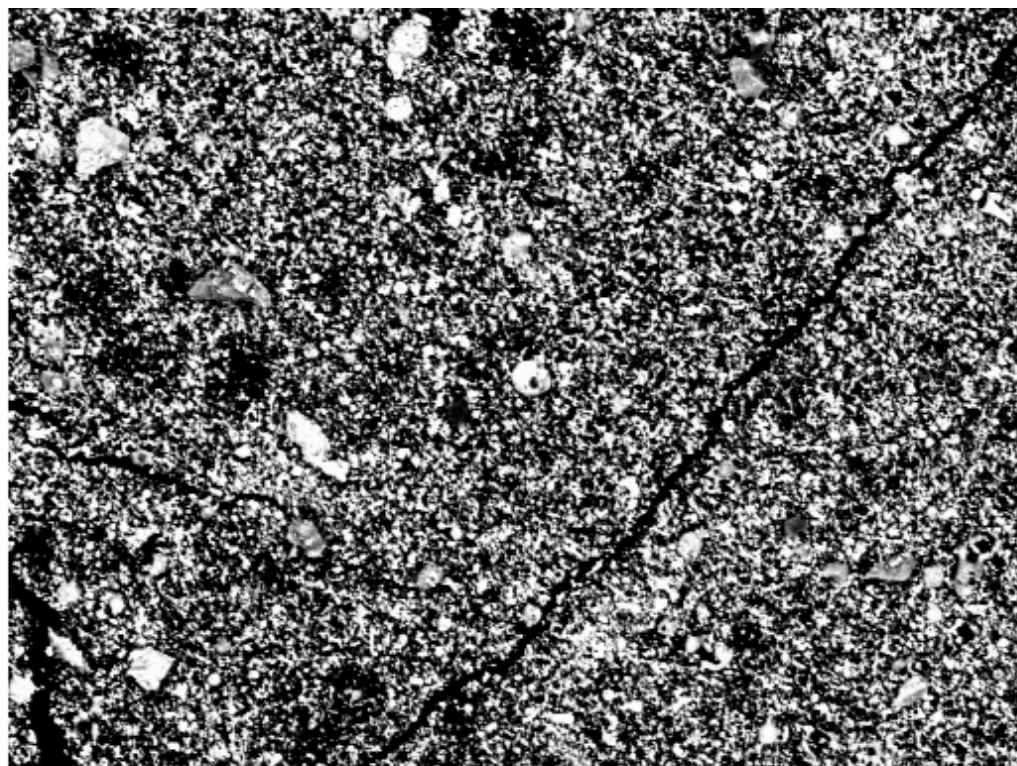
Amostra 3



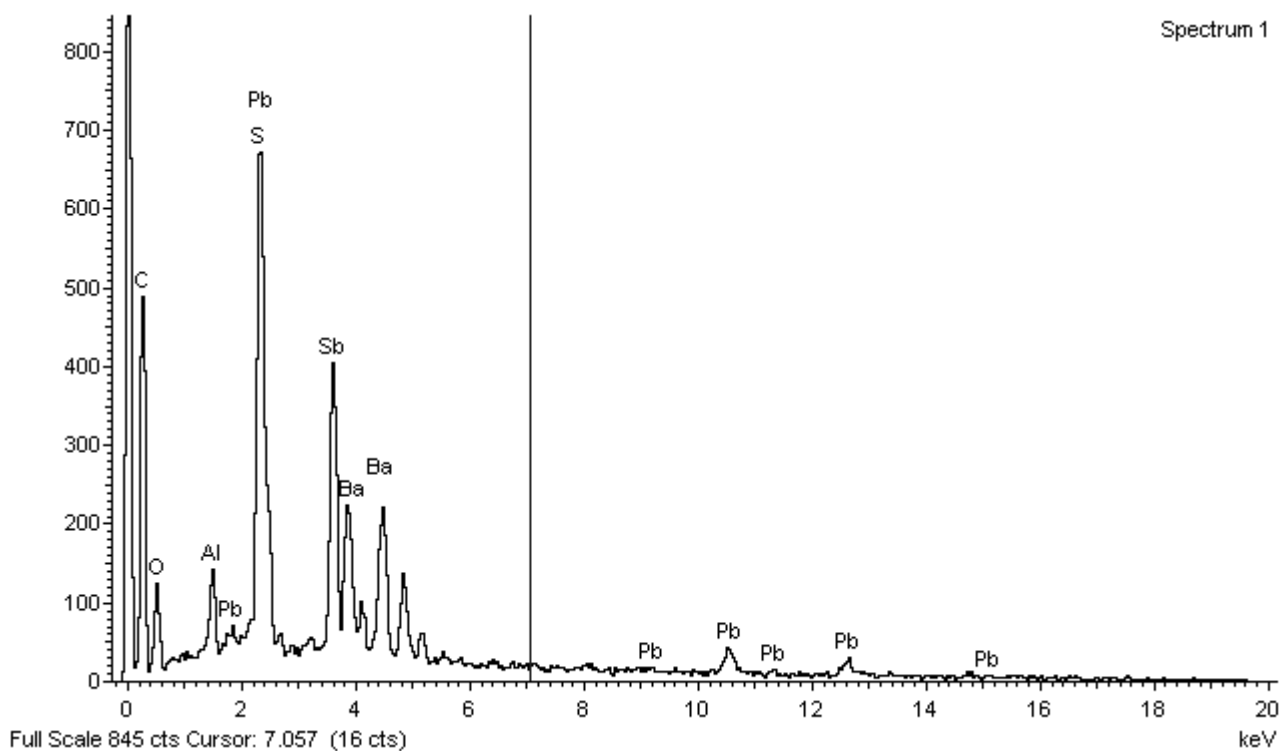
Electron Image 1



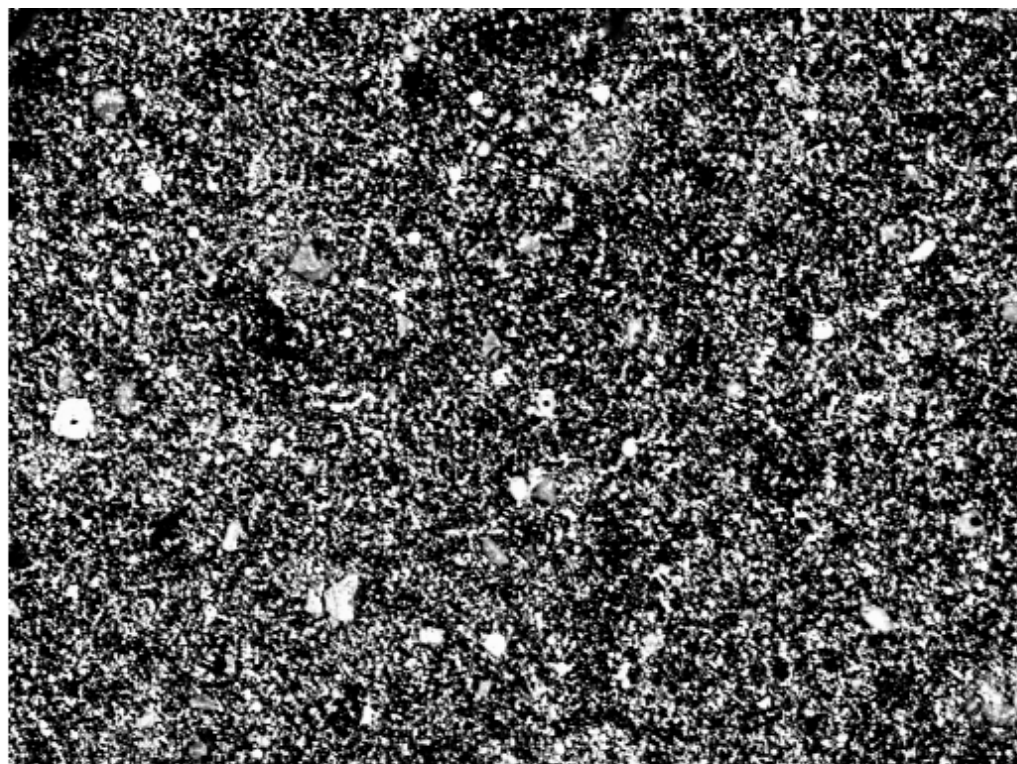
Amostra 3



Electron Image 1

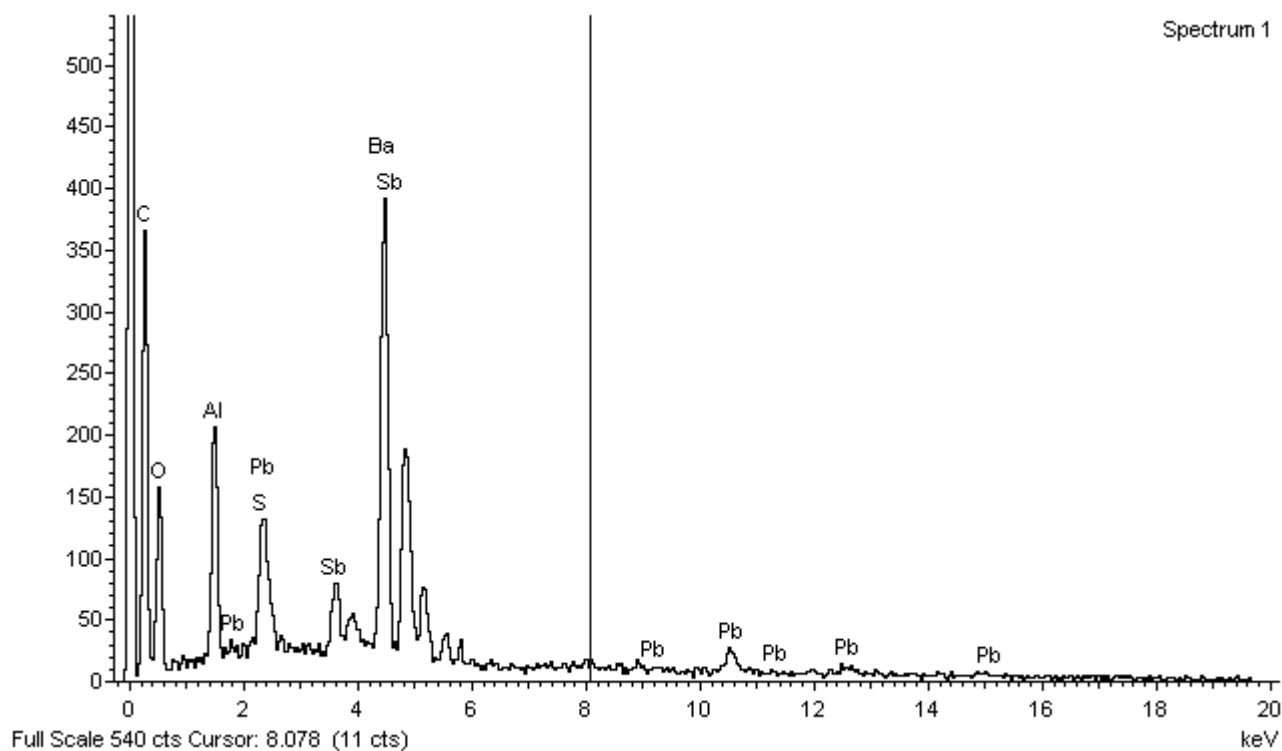


Amostra 3

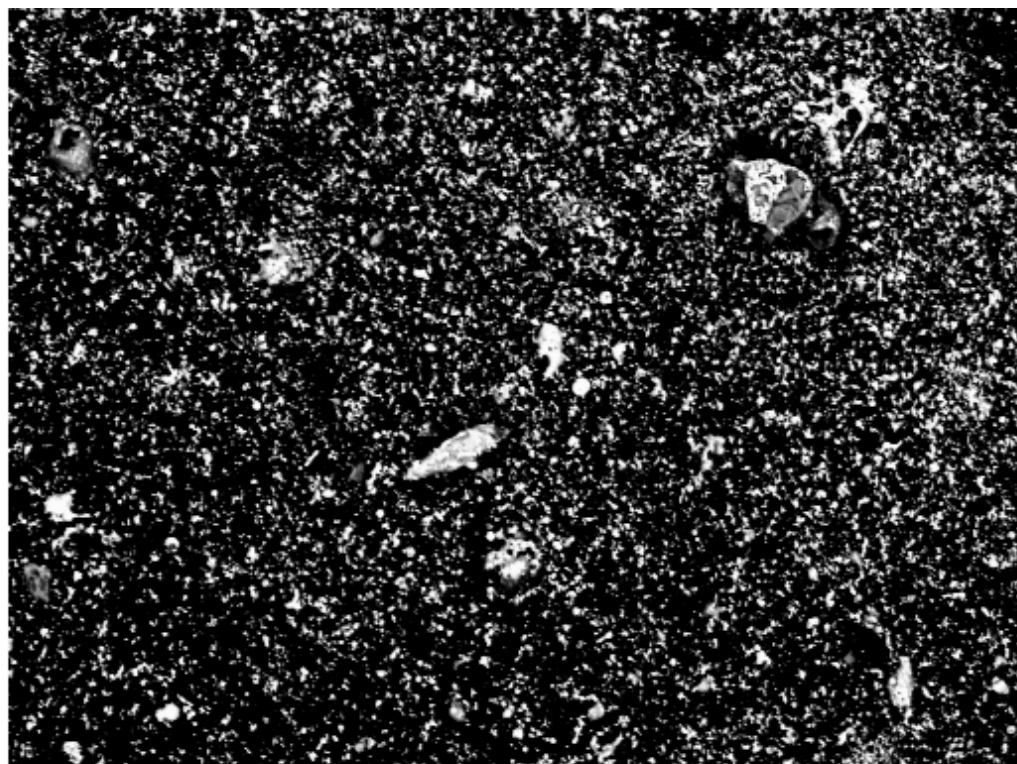


200µm

Electron Image 1

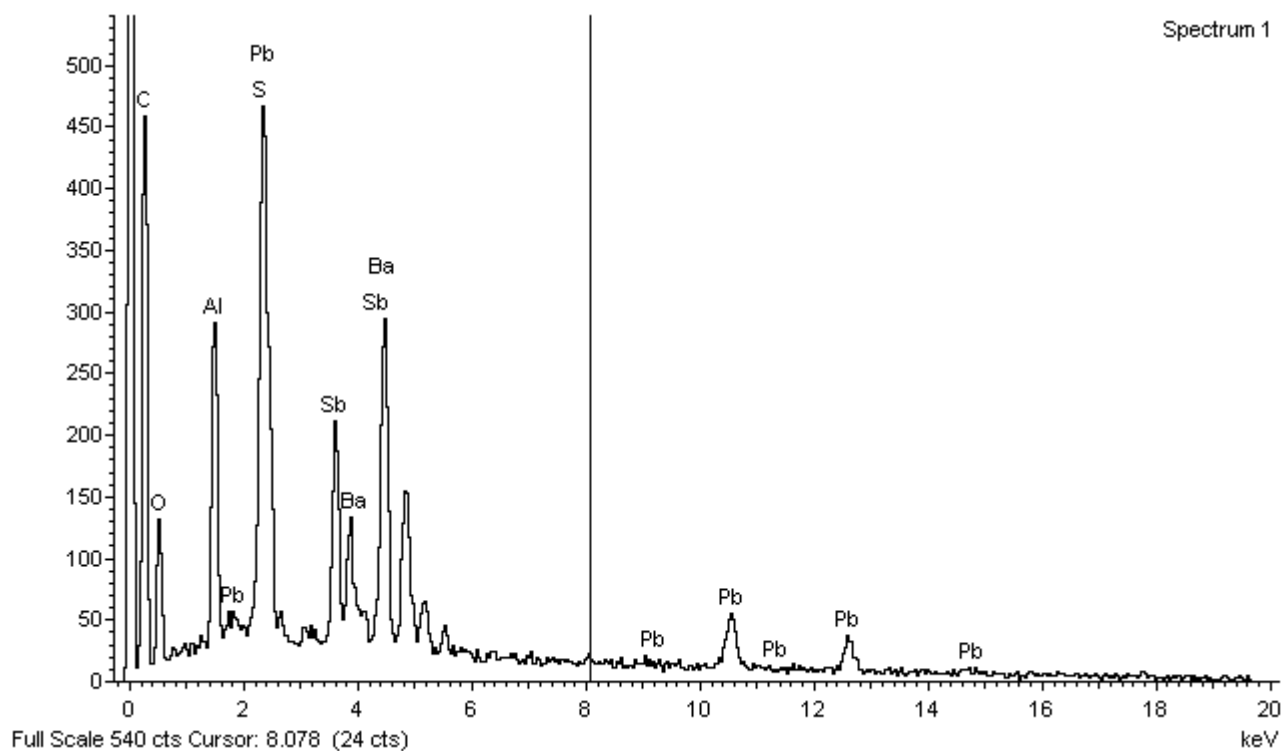


Amostra 3

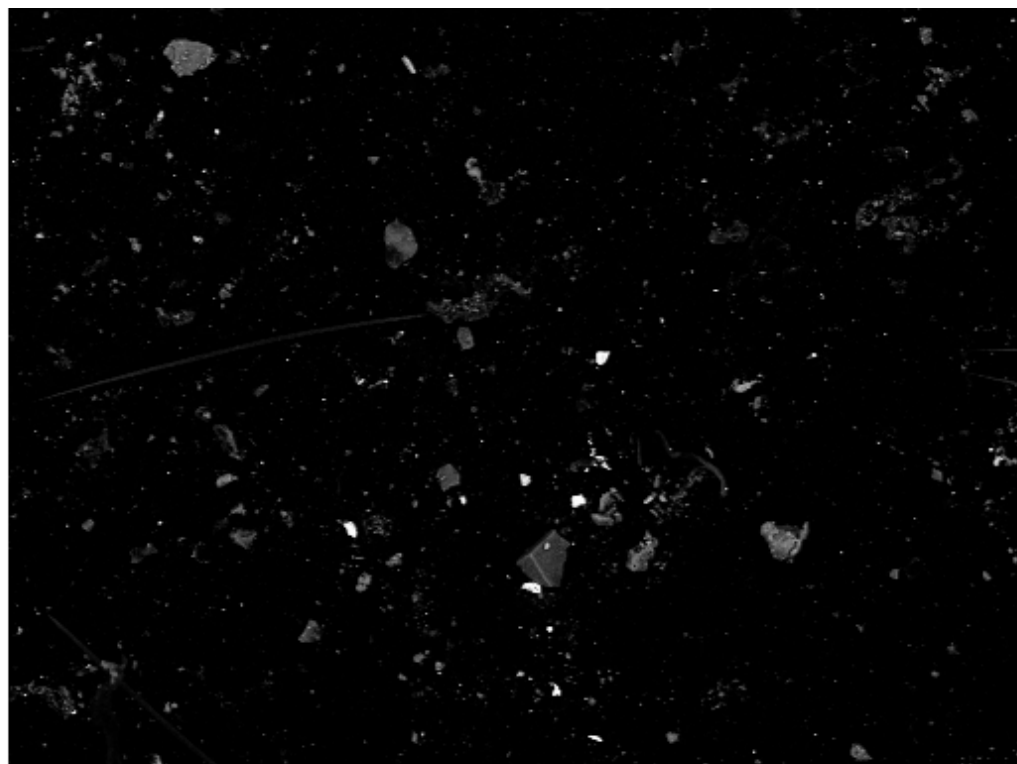


200µm

Electron Image 1

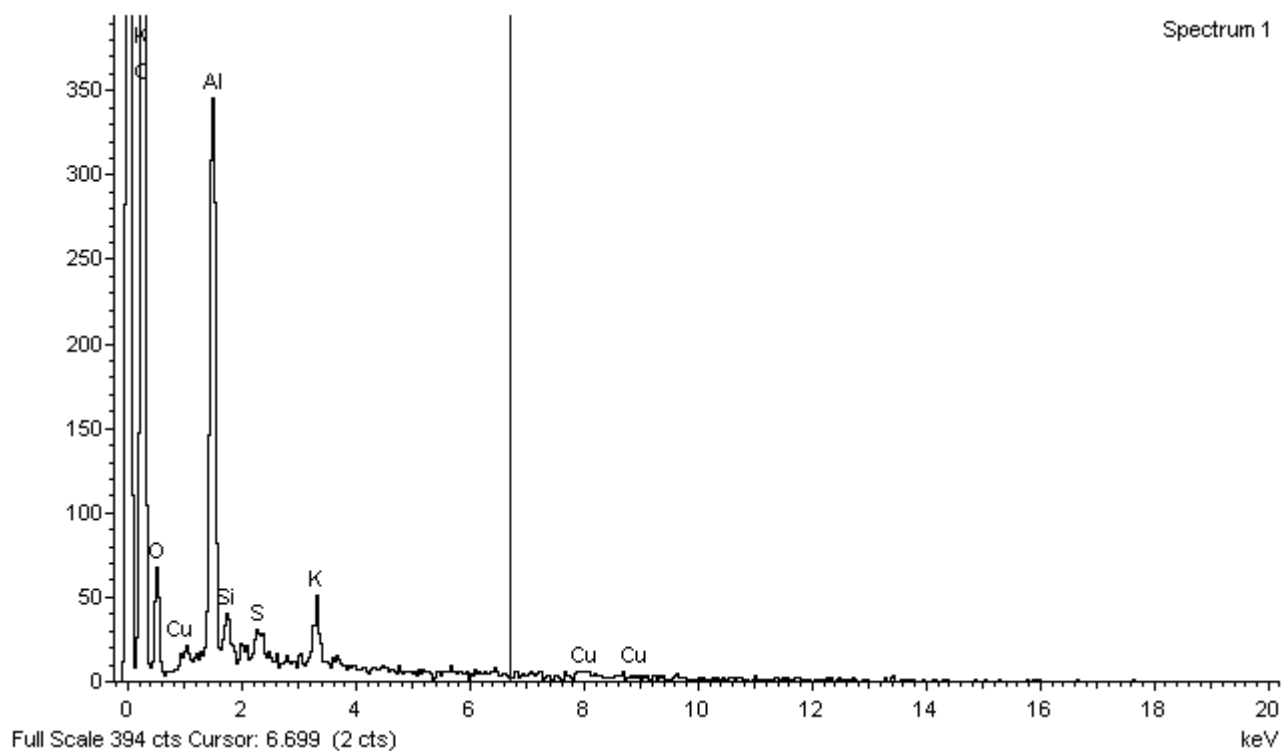


Amostra 4

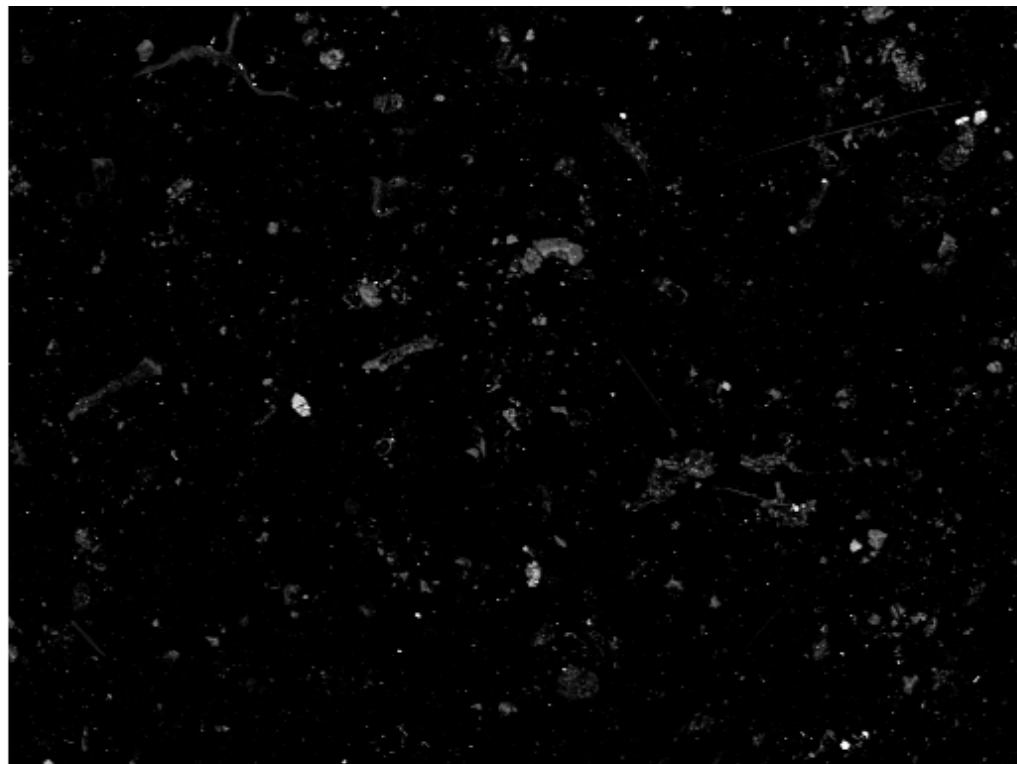


400µm

Electron Image 1

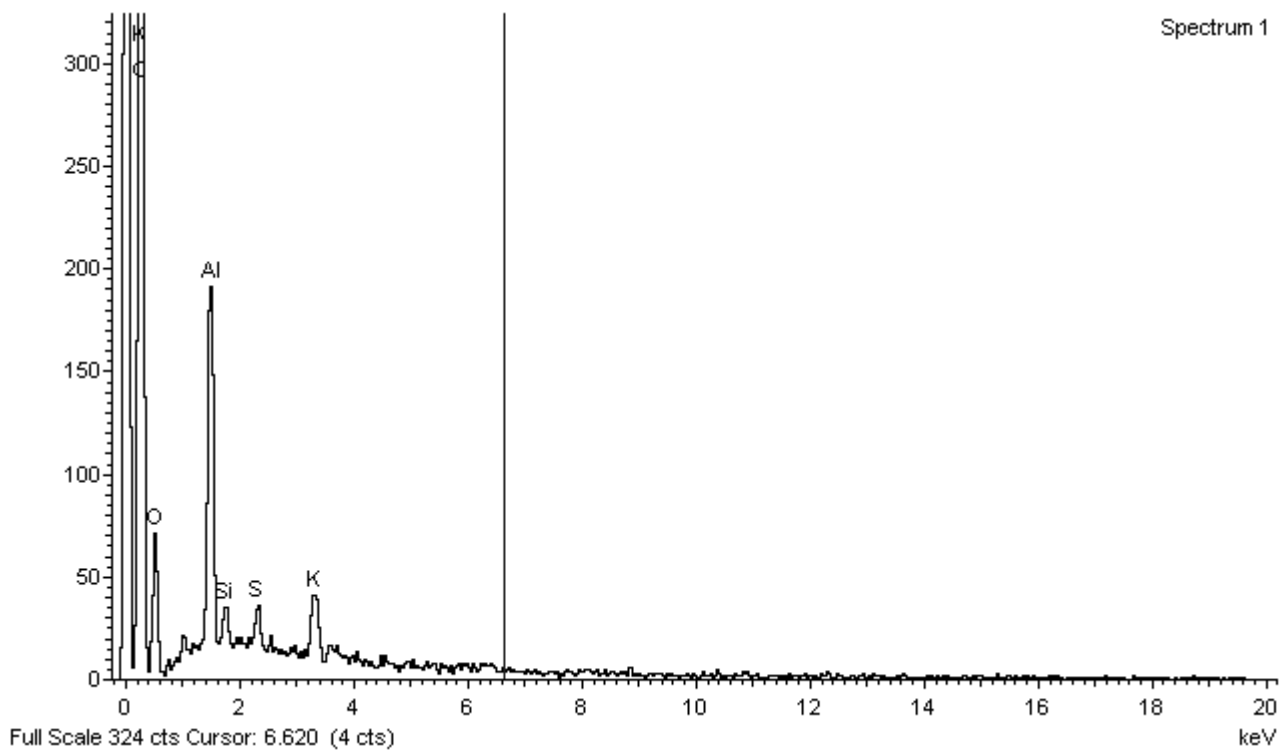


Amostra 4

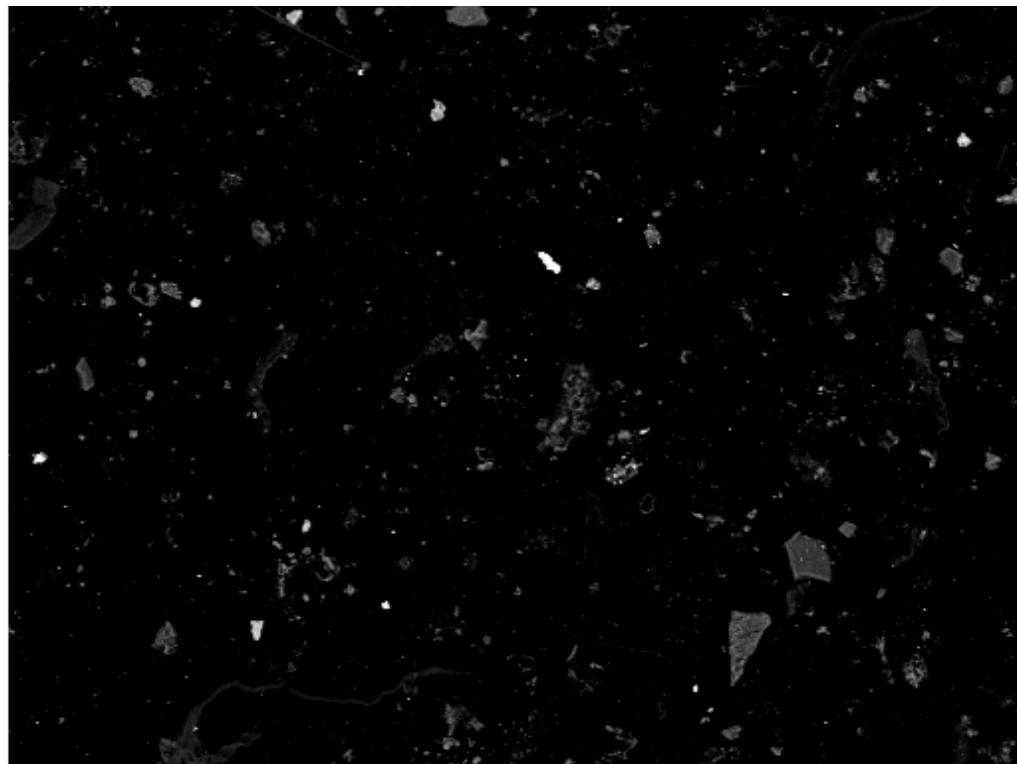


400µm

Electron Image 1

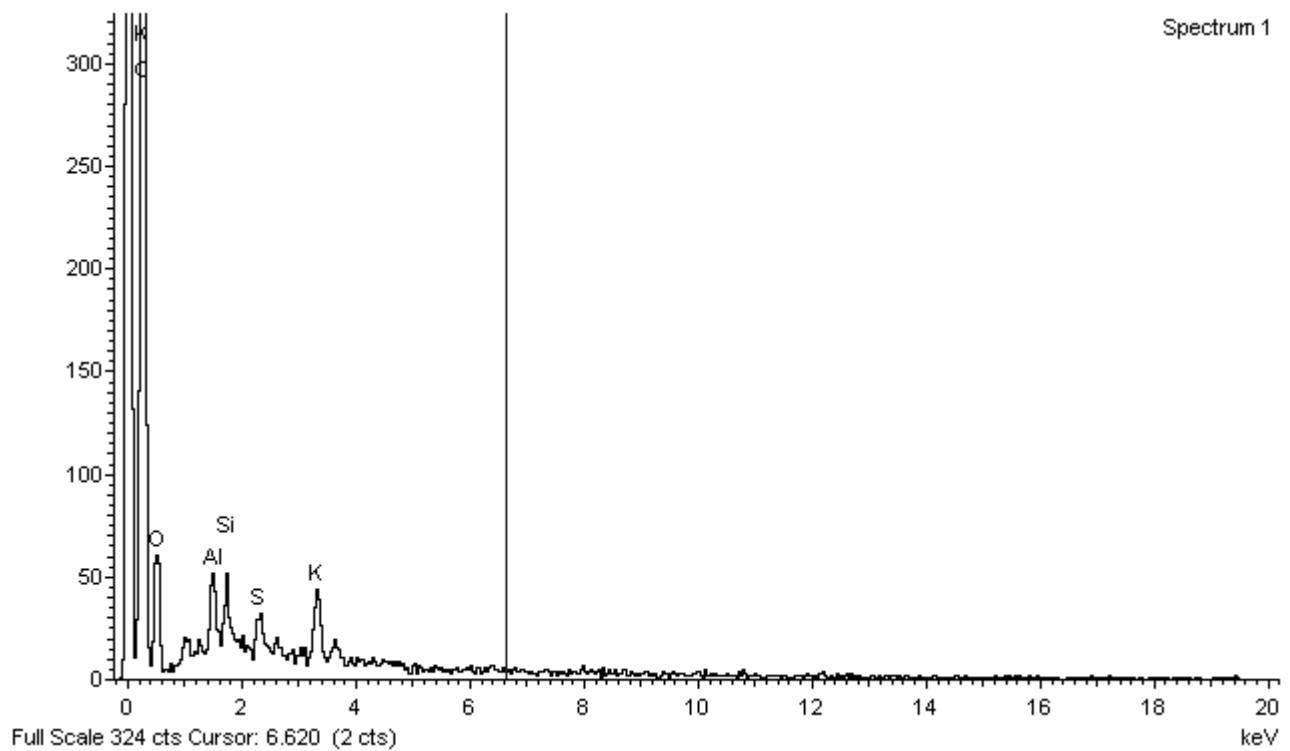


Amostra 4

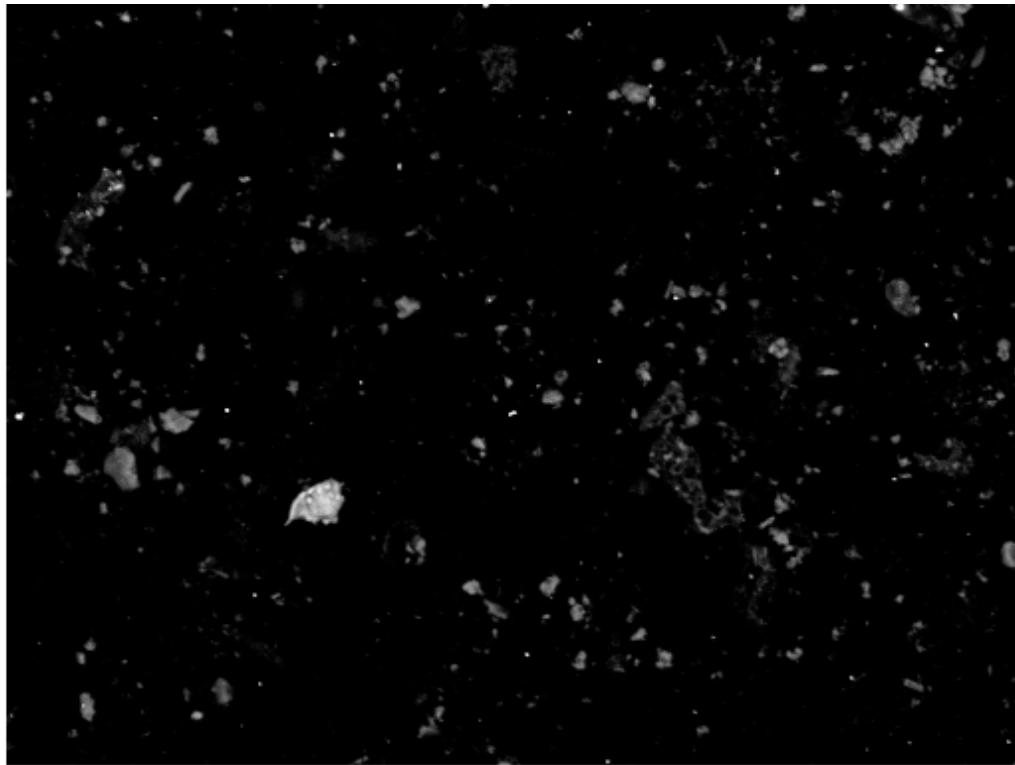


400µm

Electron Image 1

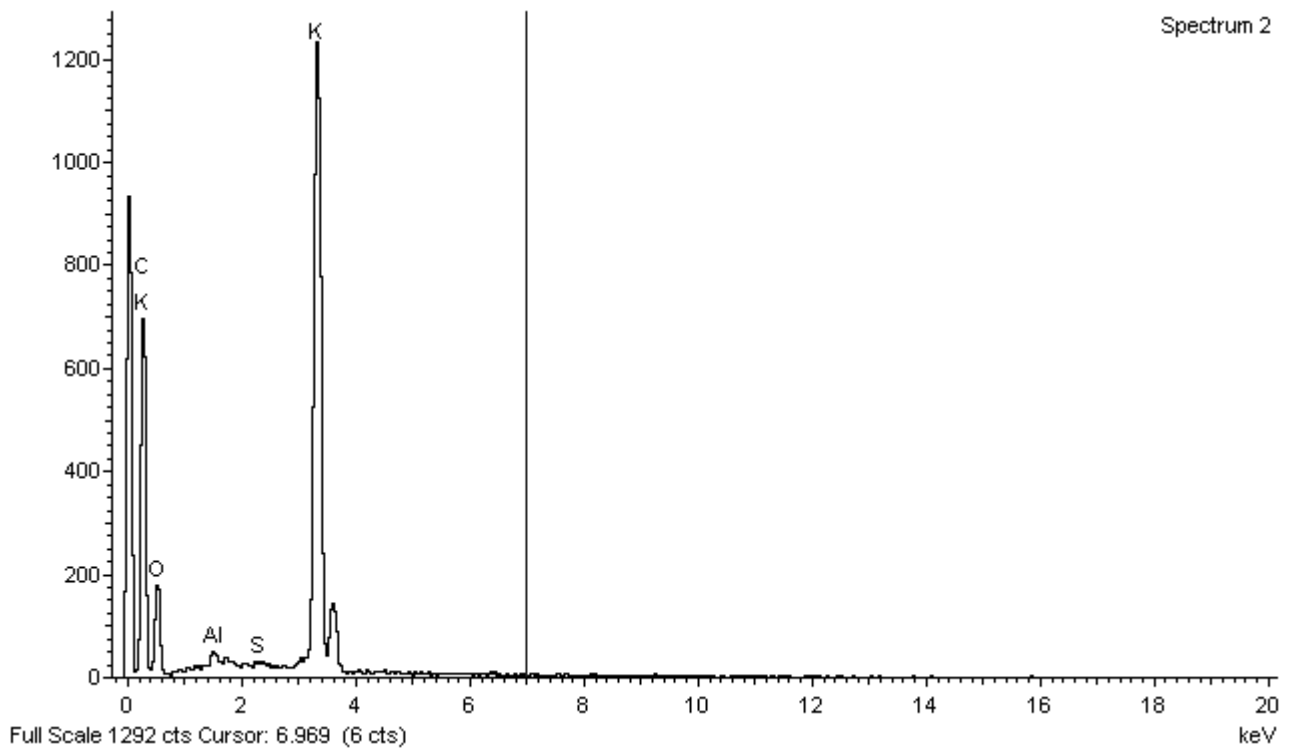


Amostra 4

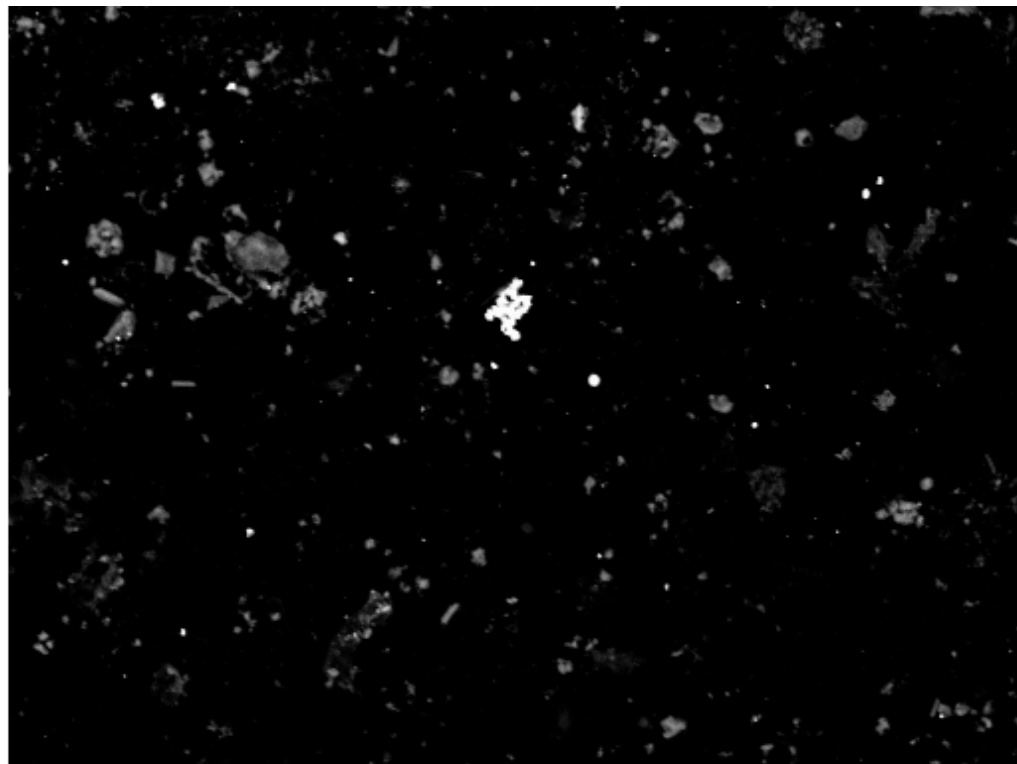


200µm

Electron Image 1

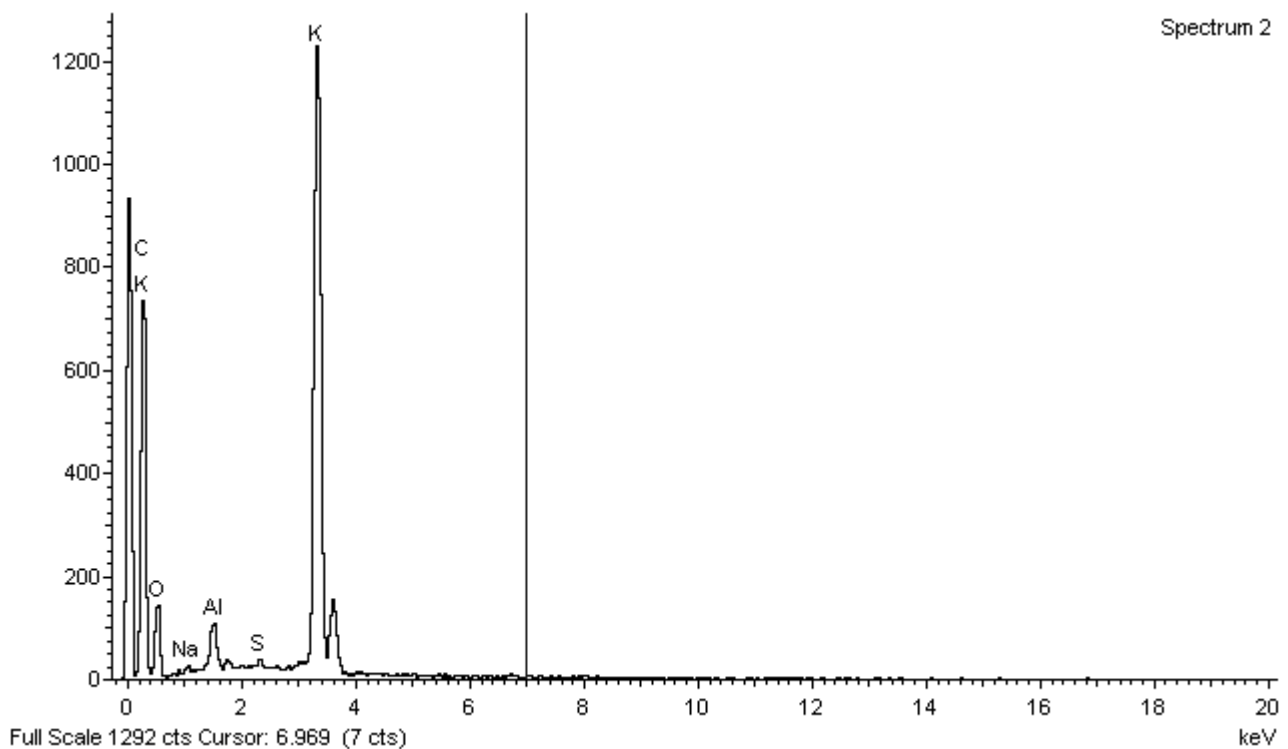


Amostra 4

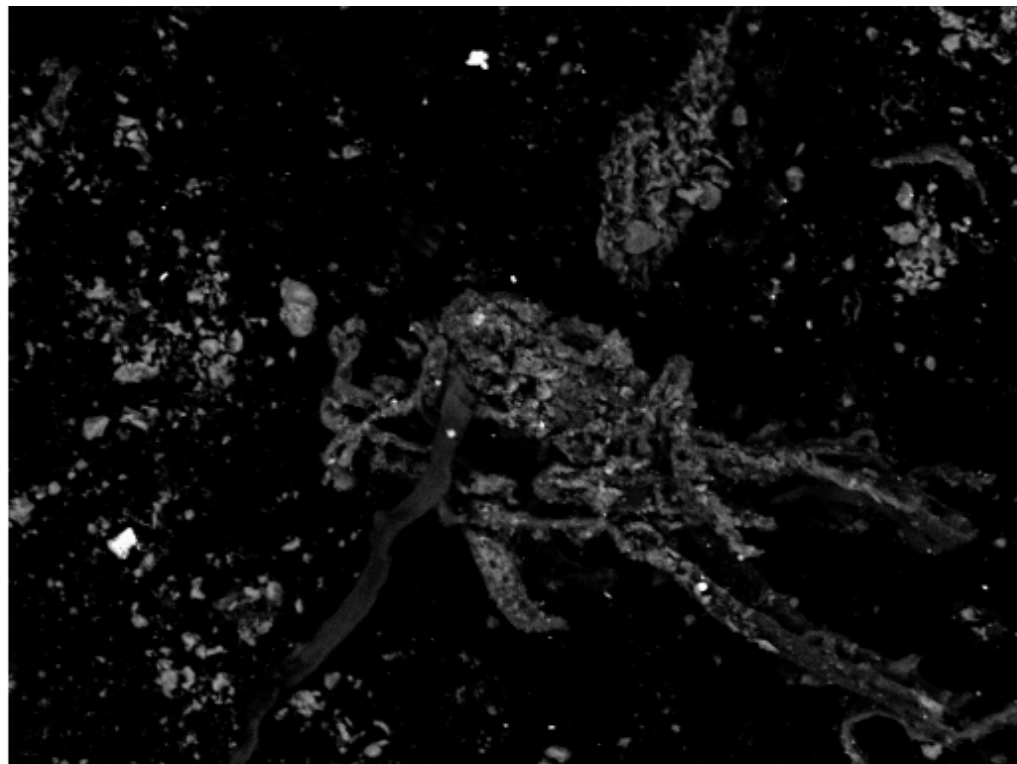


200µm

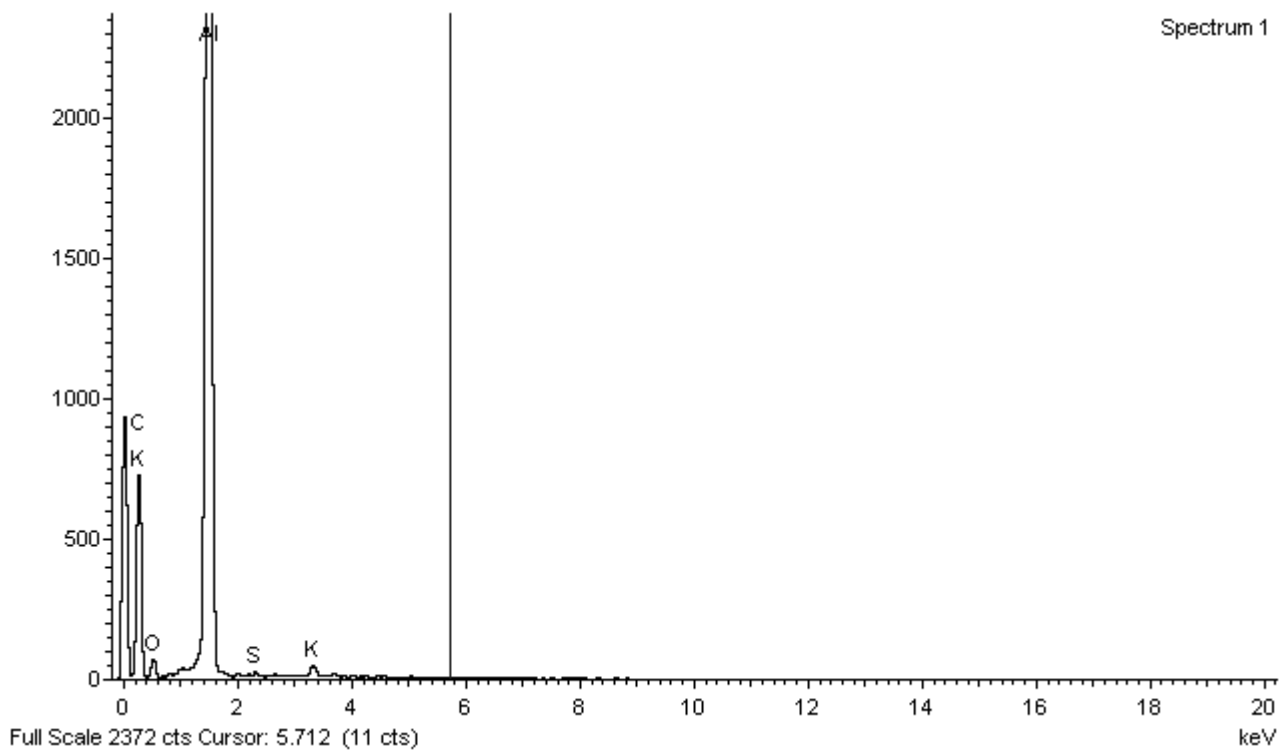
Electron Image 1



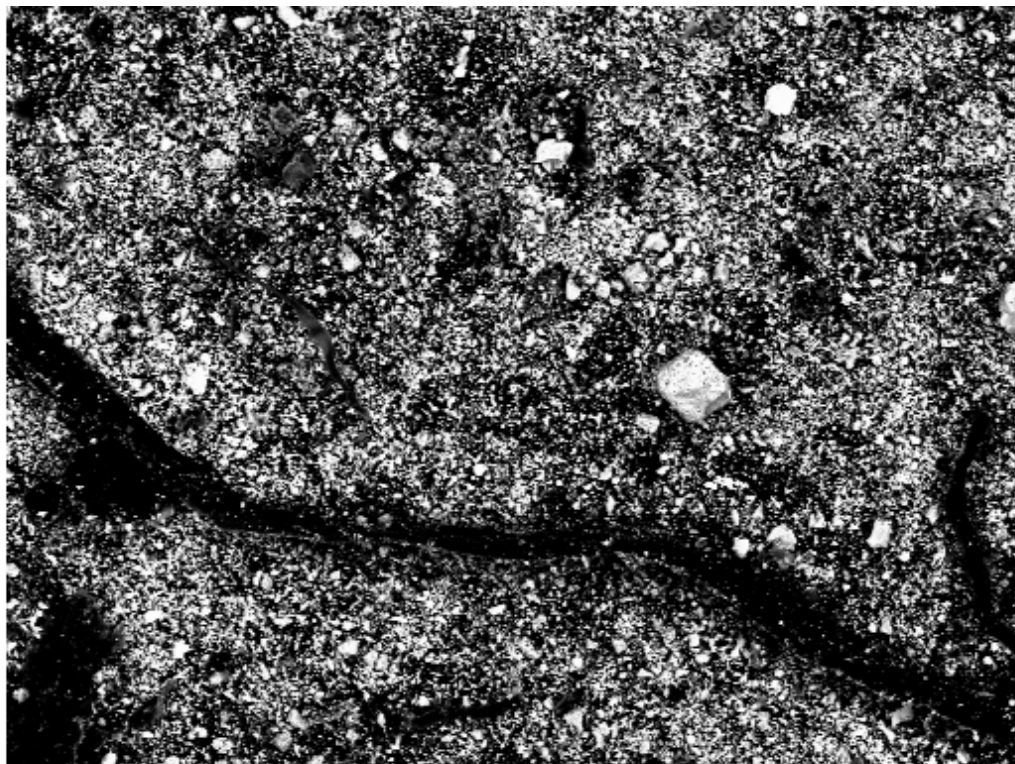
Amostra 4



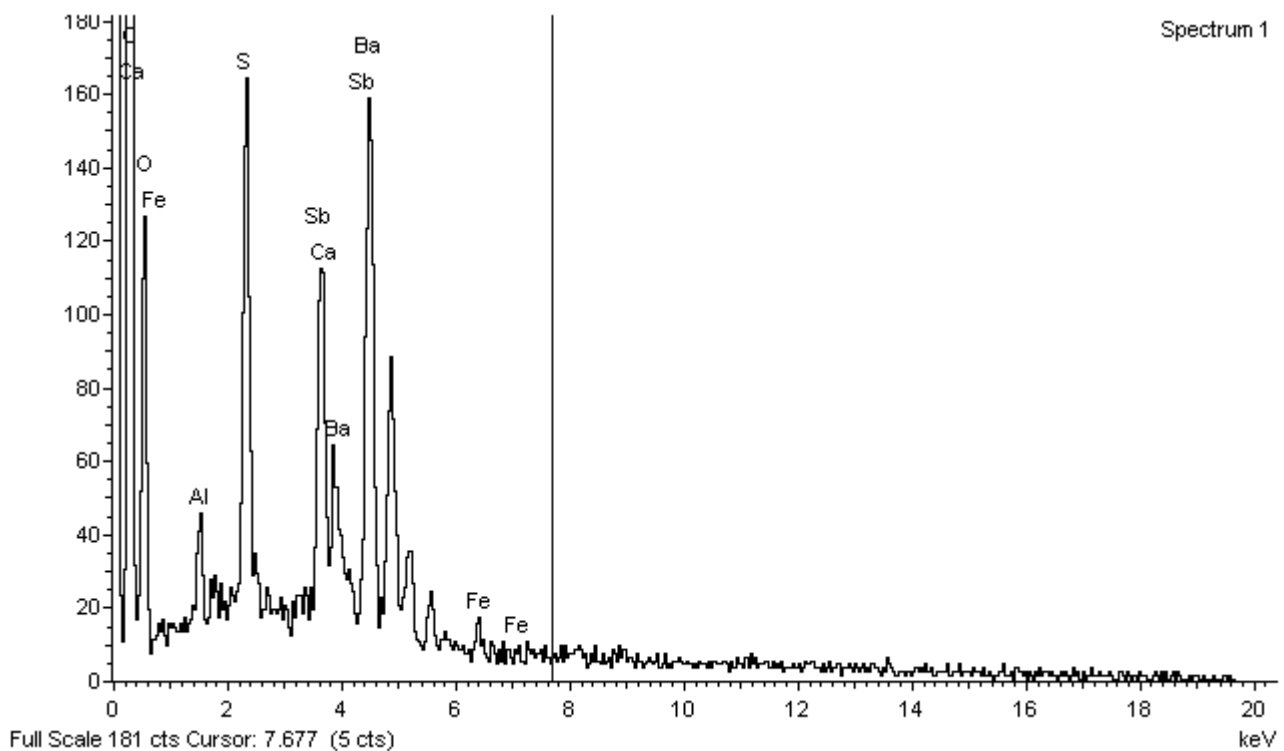
Electron Image 1



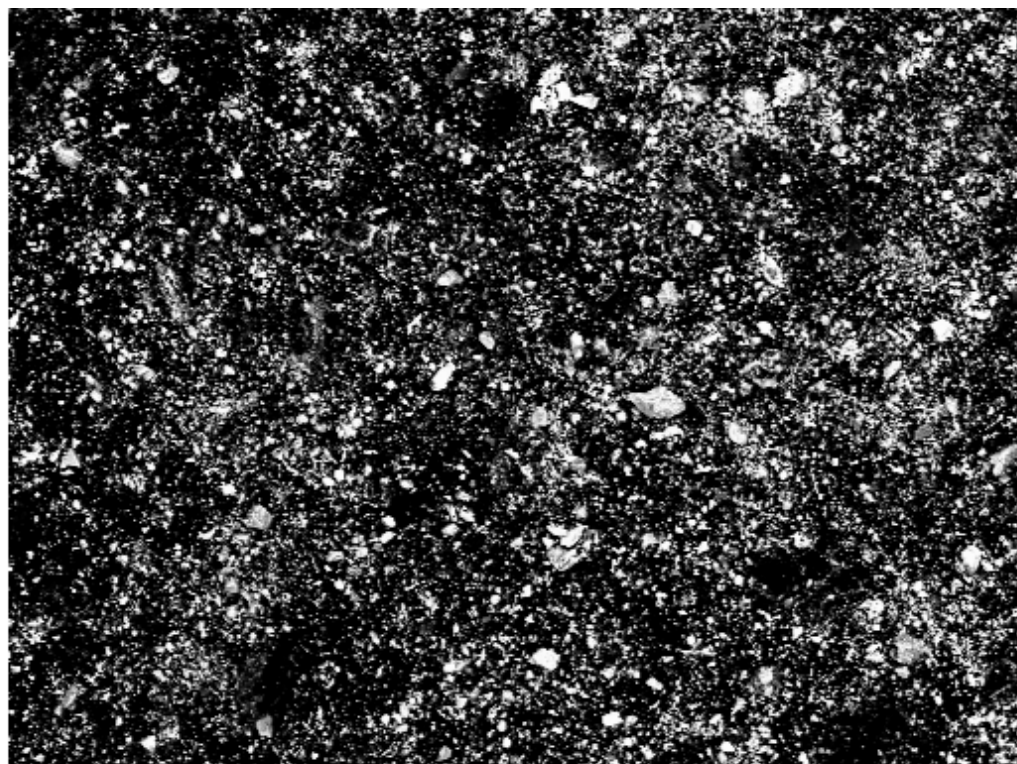
Amostra 5



Electron Image 1

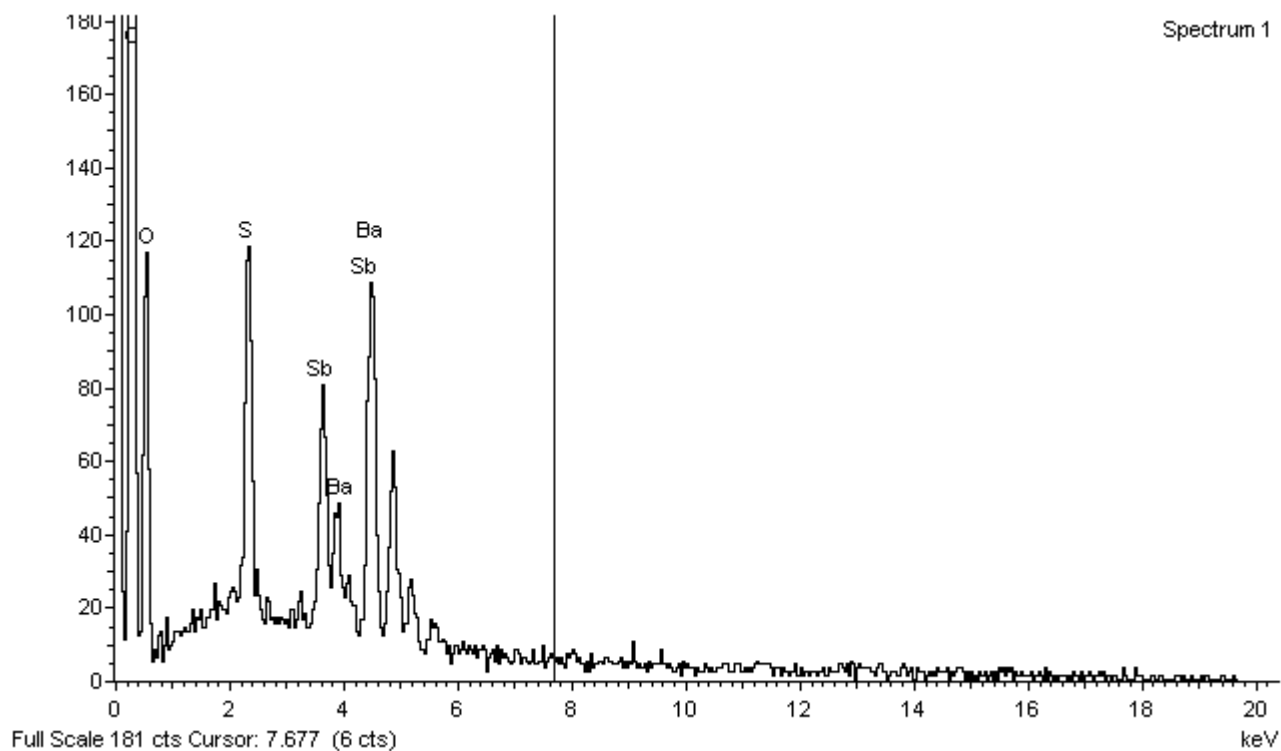


Amostra 5

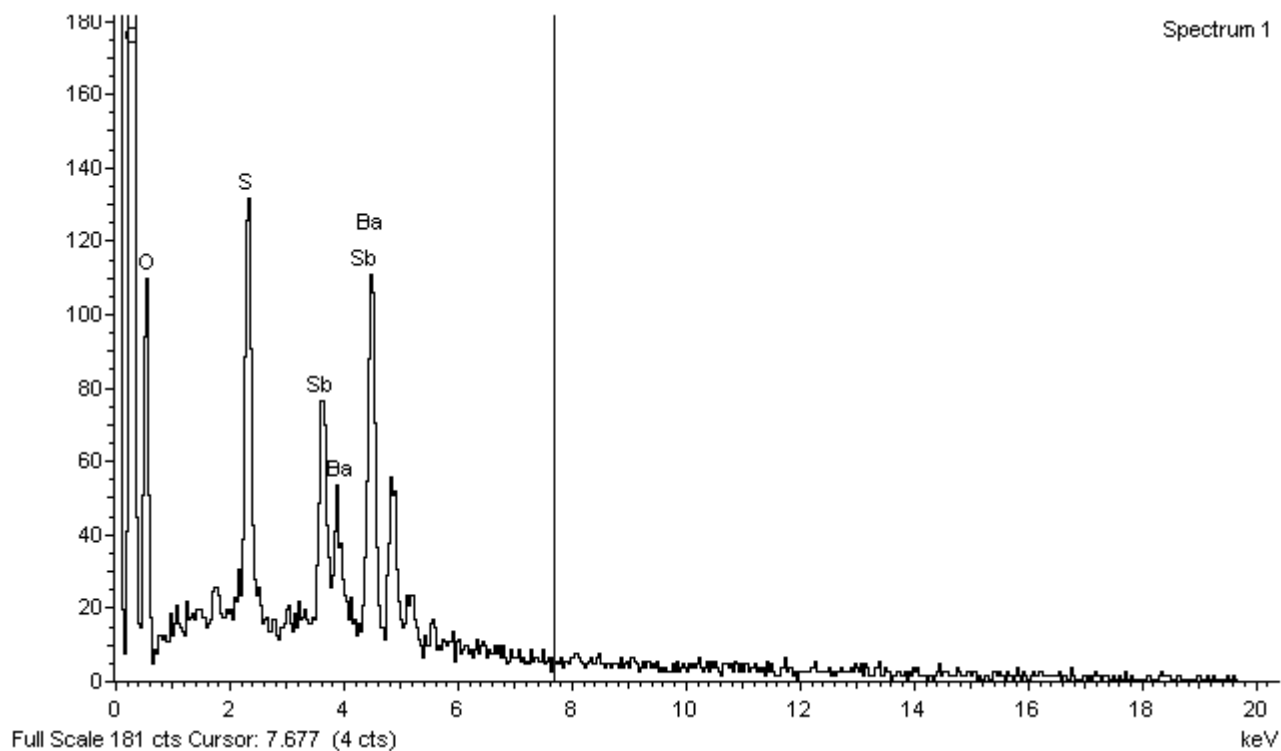
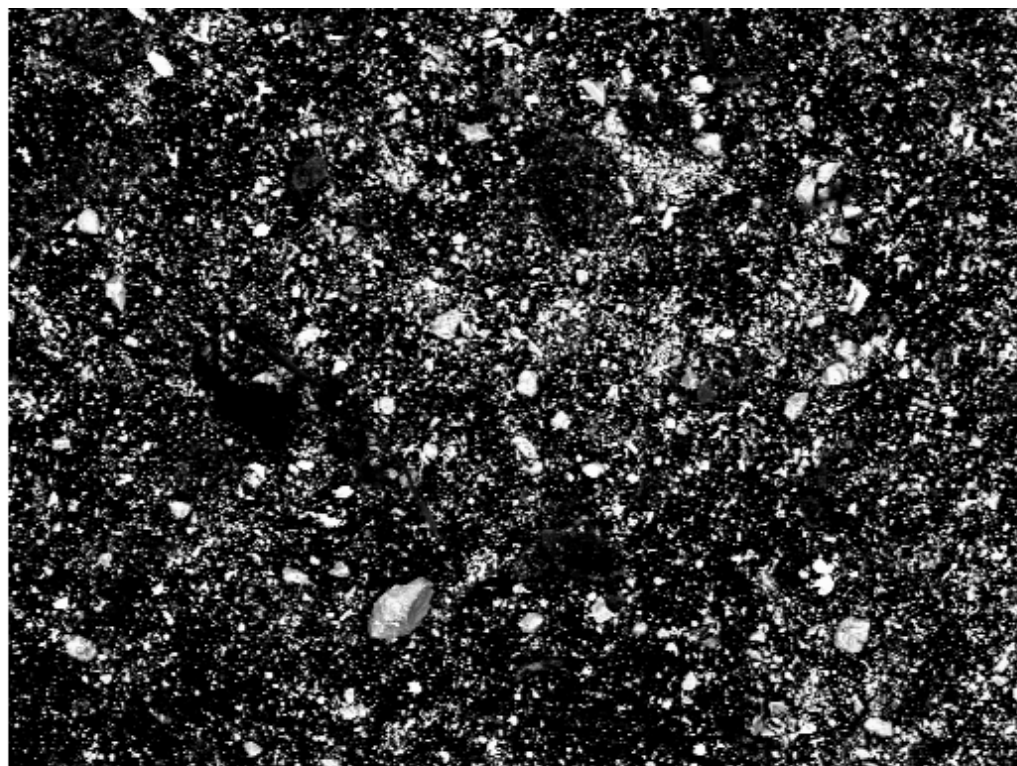


400µm

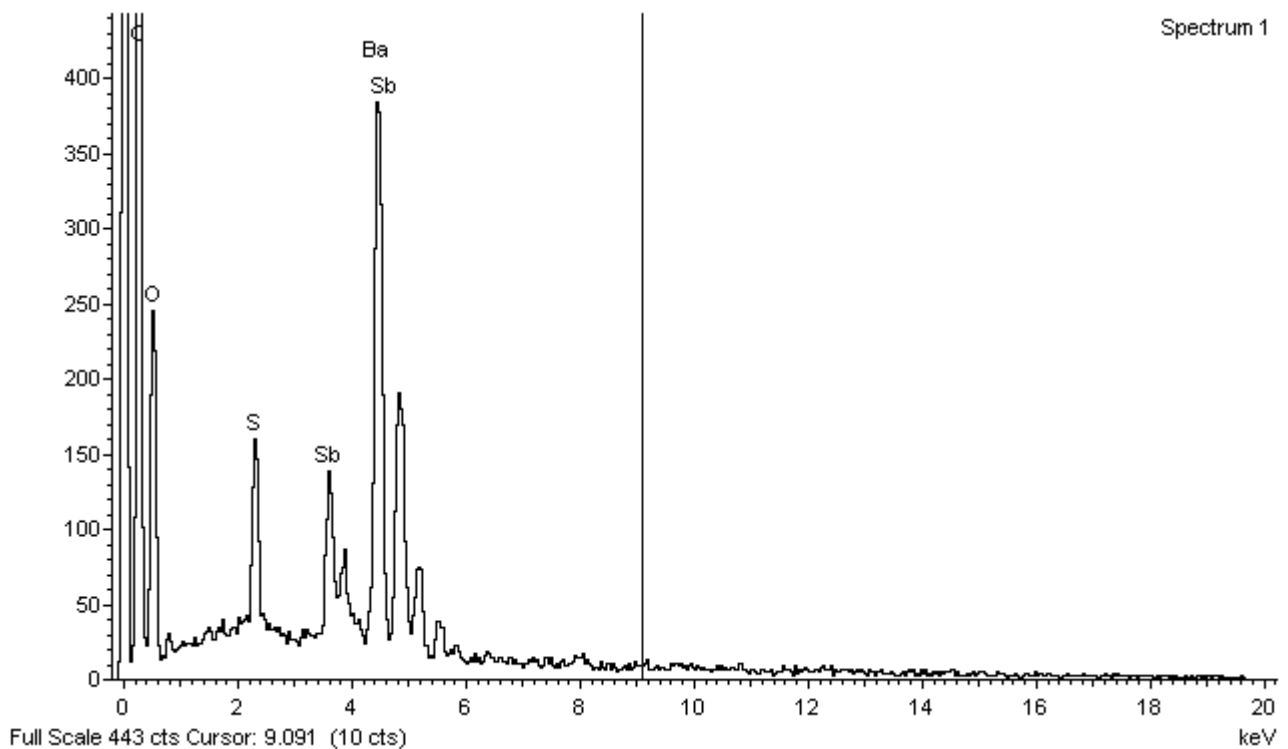
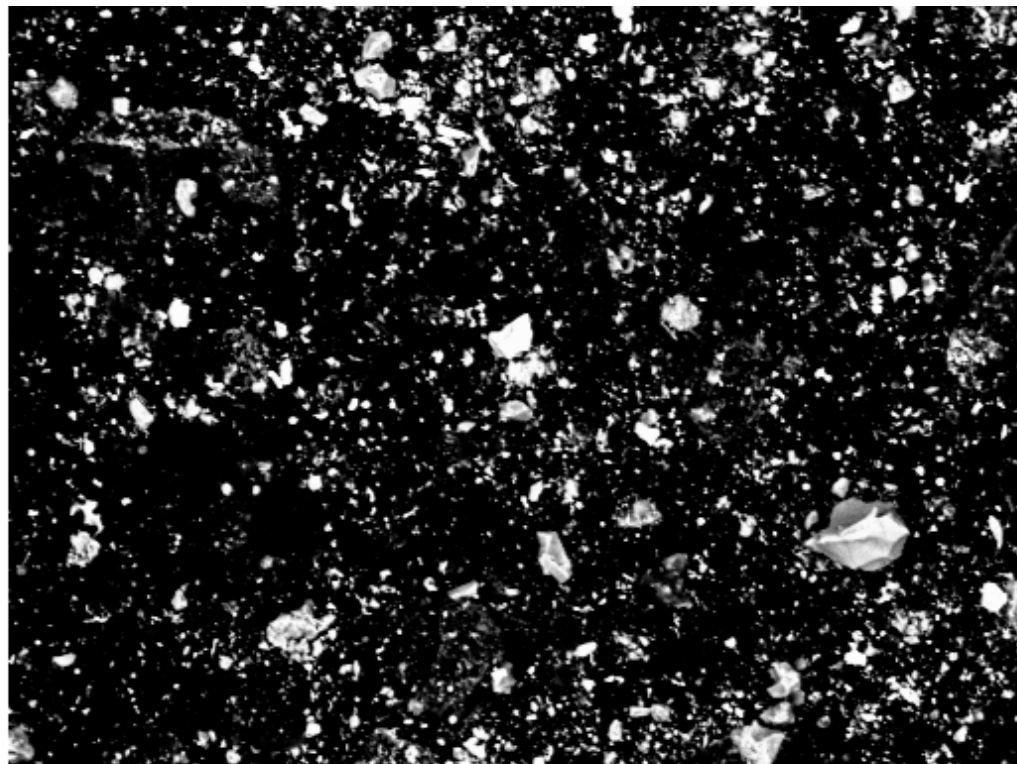
Electron Image 1



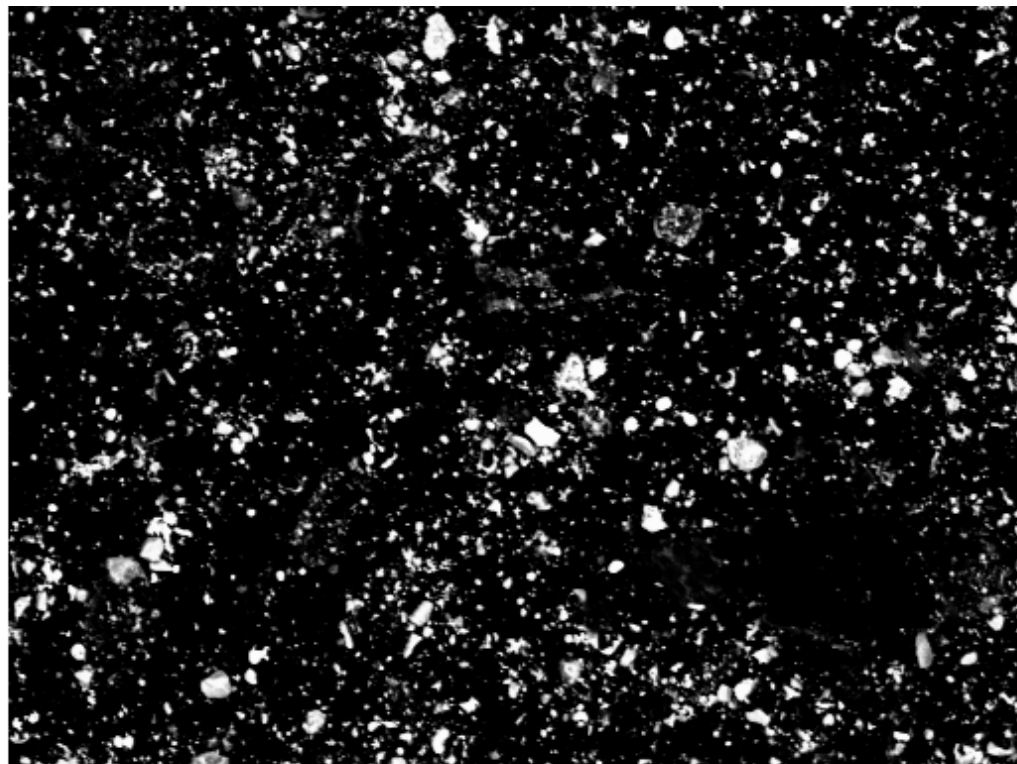
Amostra 5



Amostra 5

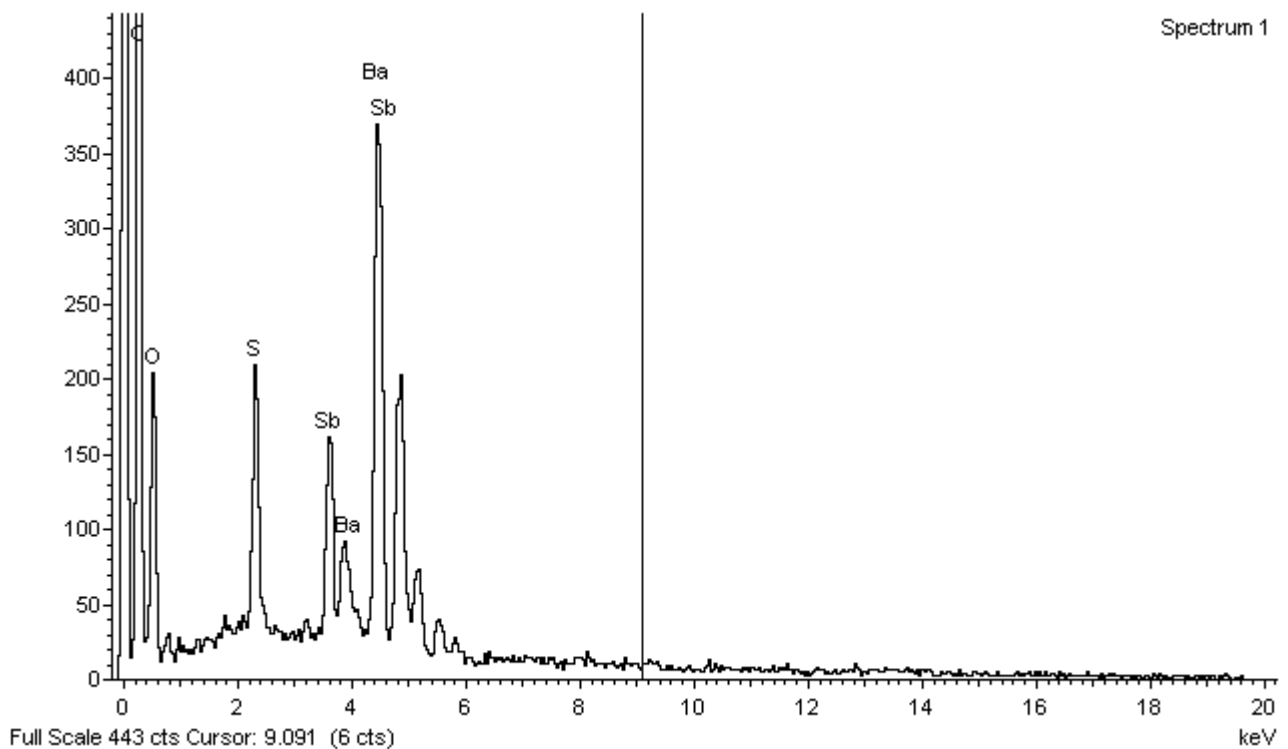


Amostra 5

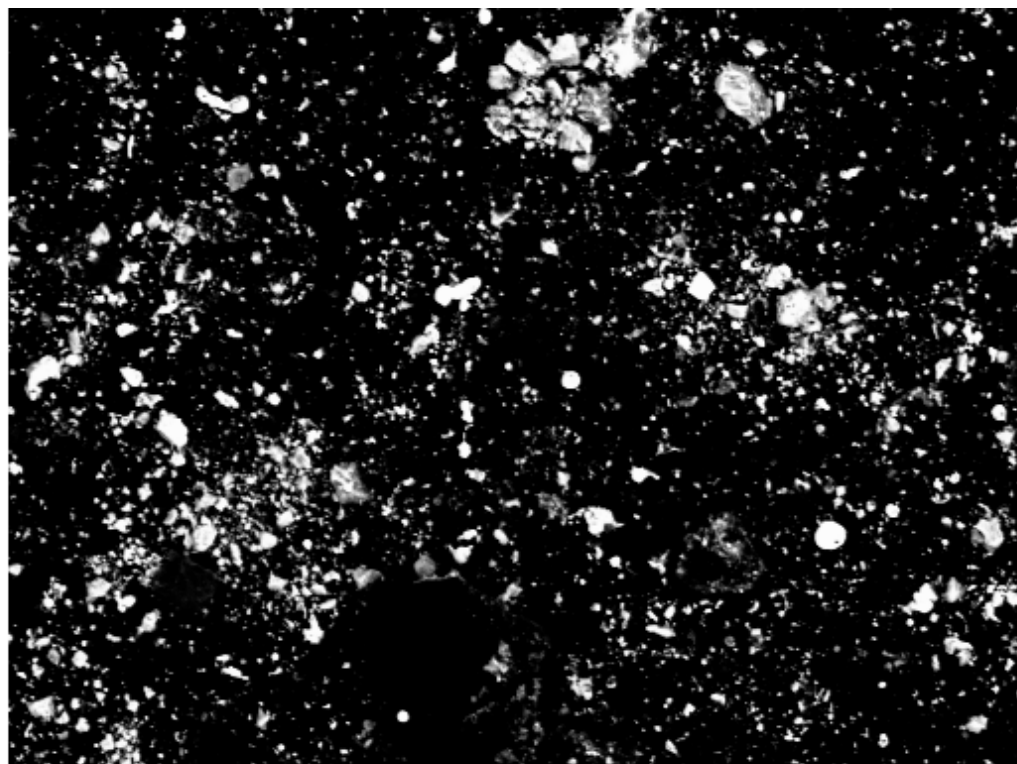


200µm

Electron Image 1

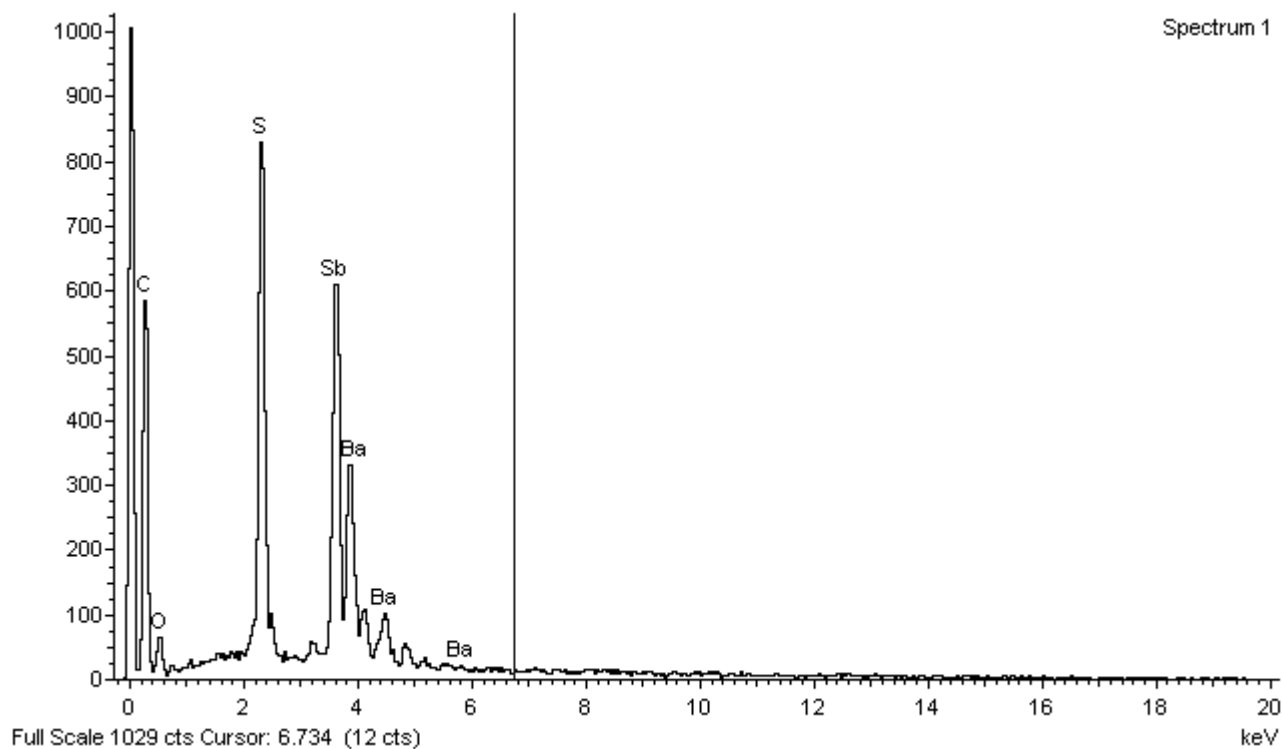


Amostra 5

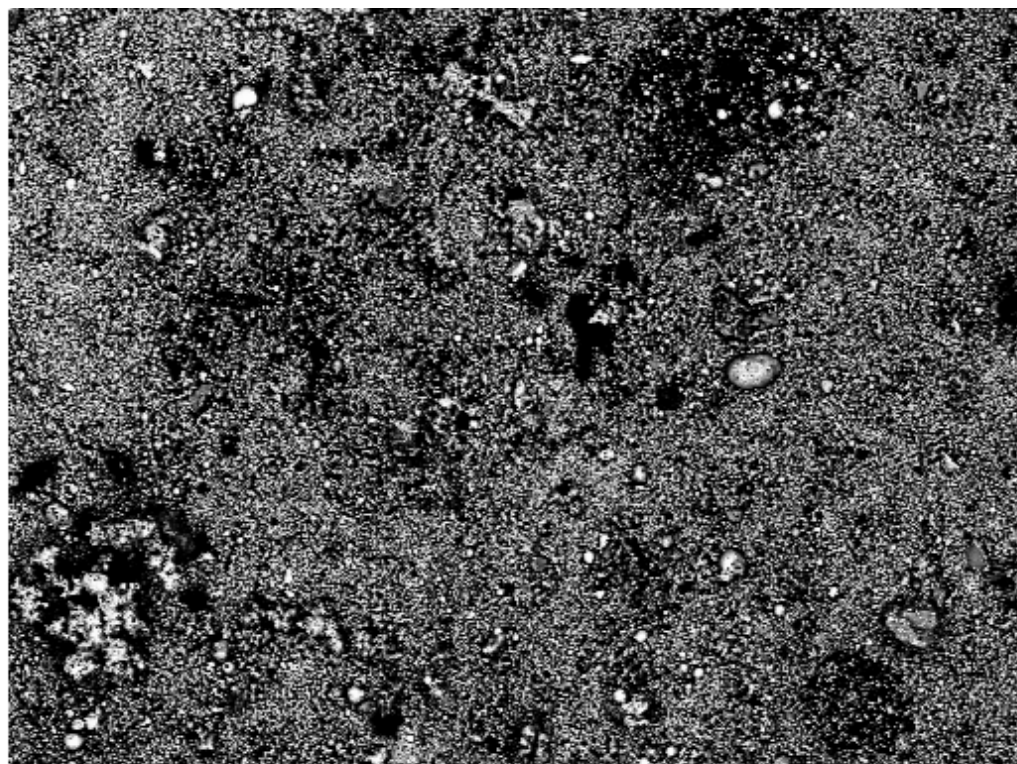


200µm

Electron Image 1

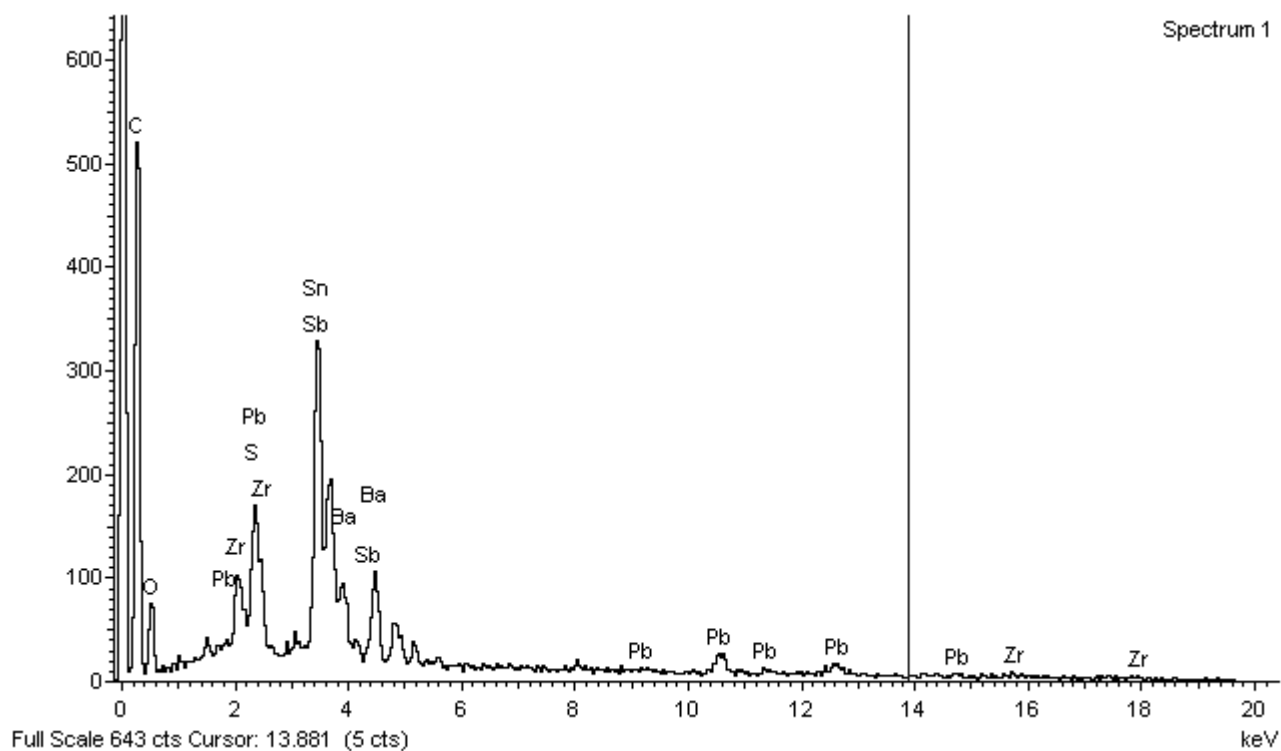


Amostra 6

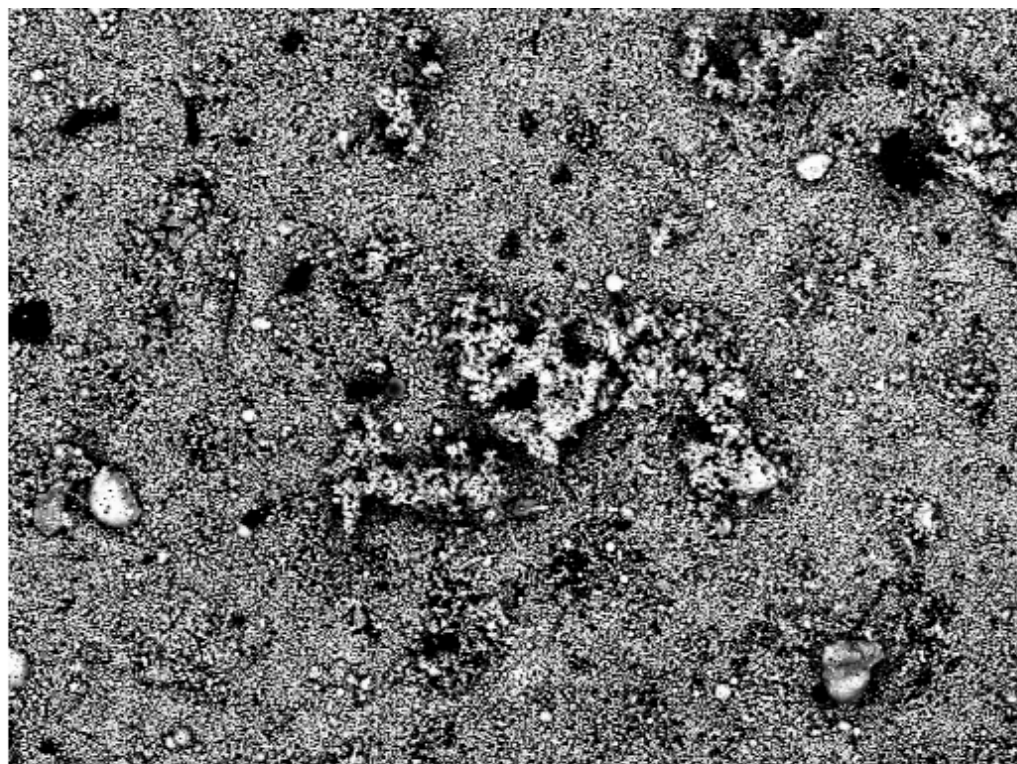


400µm

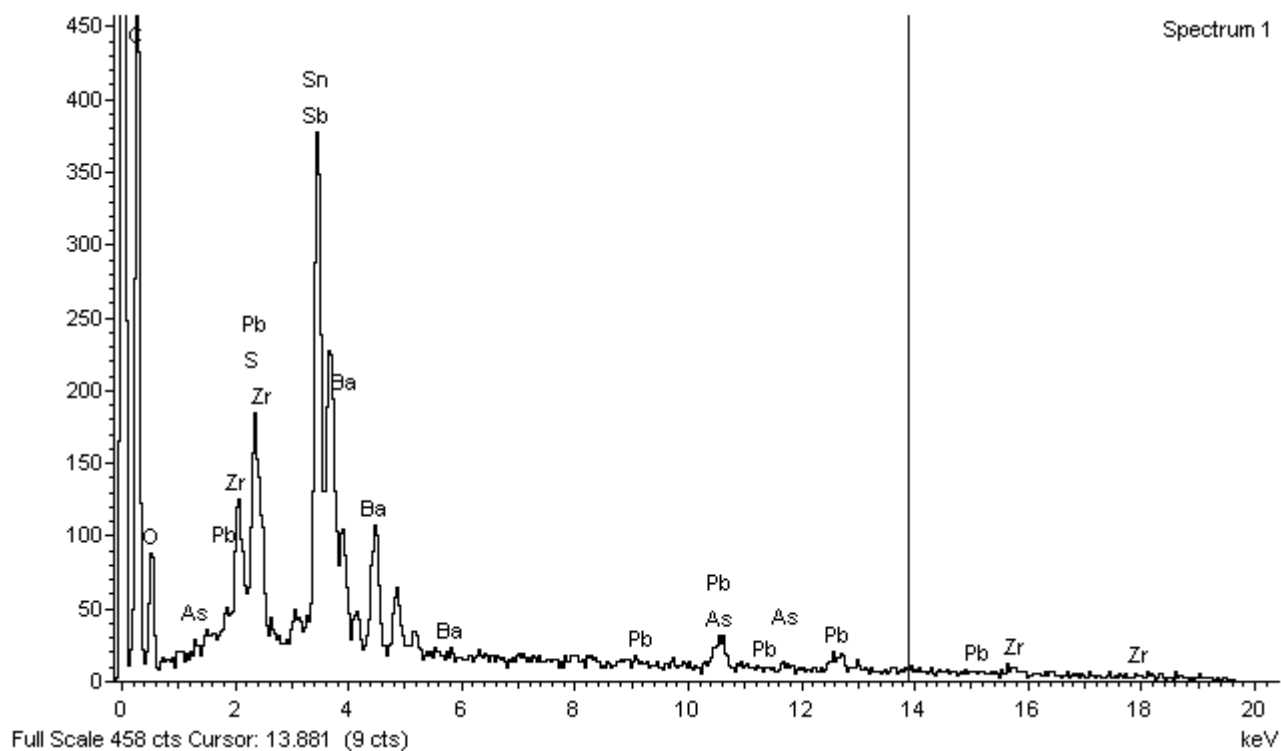
Electron Image 1



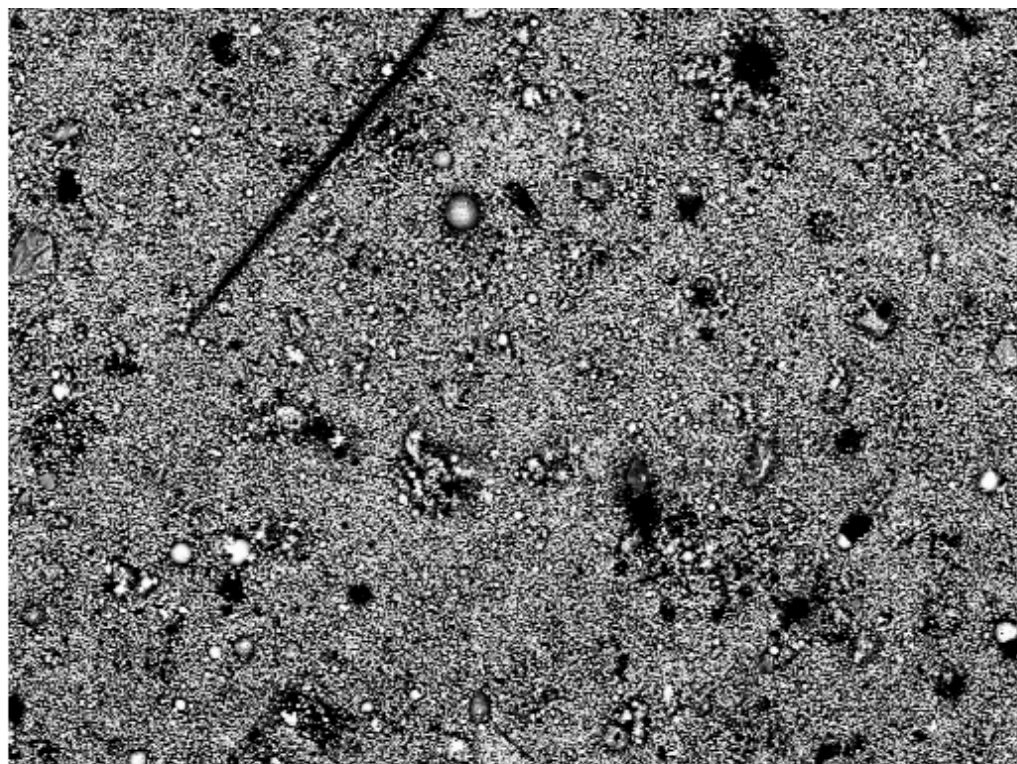
Amostra 6



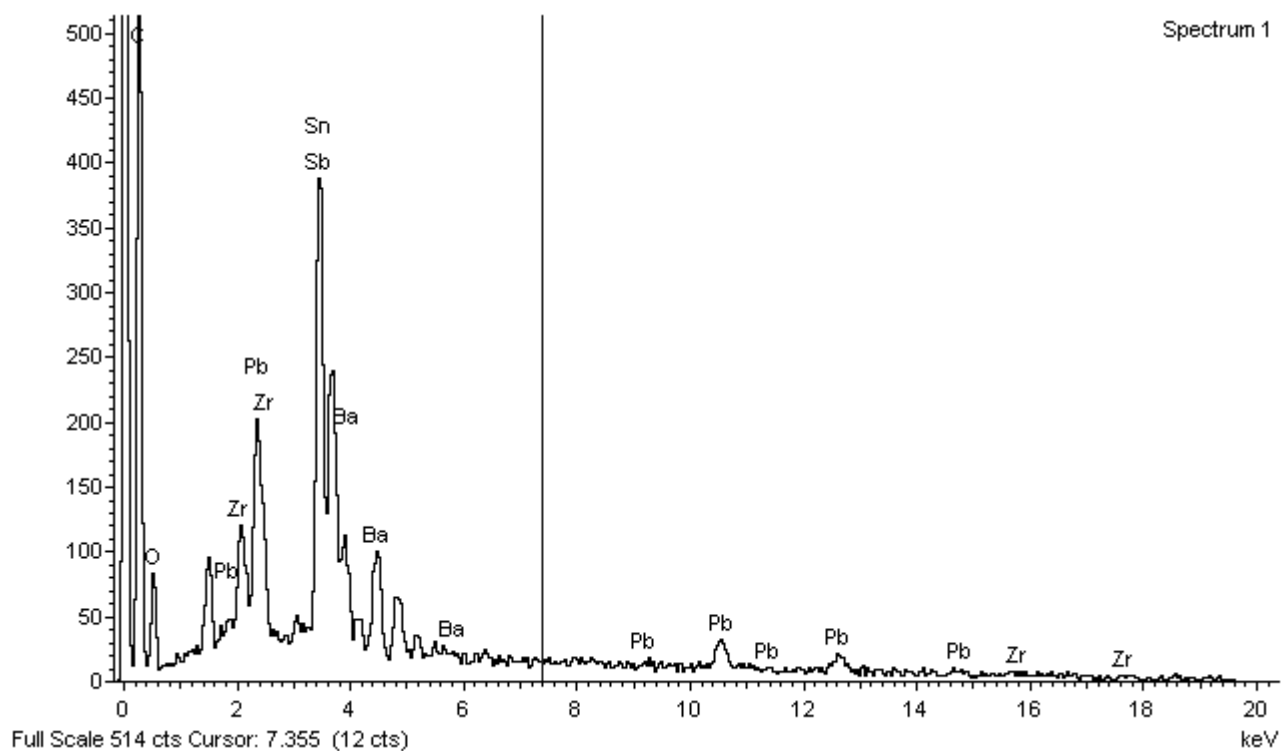
Electron Image 1



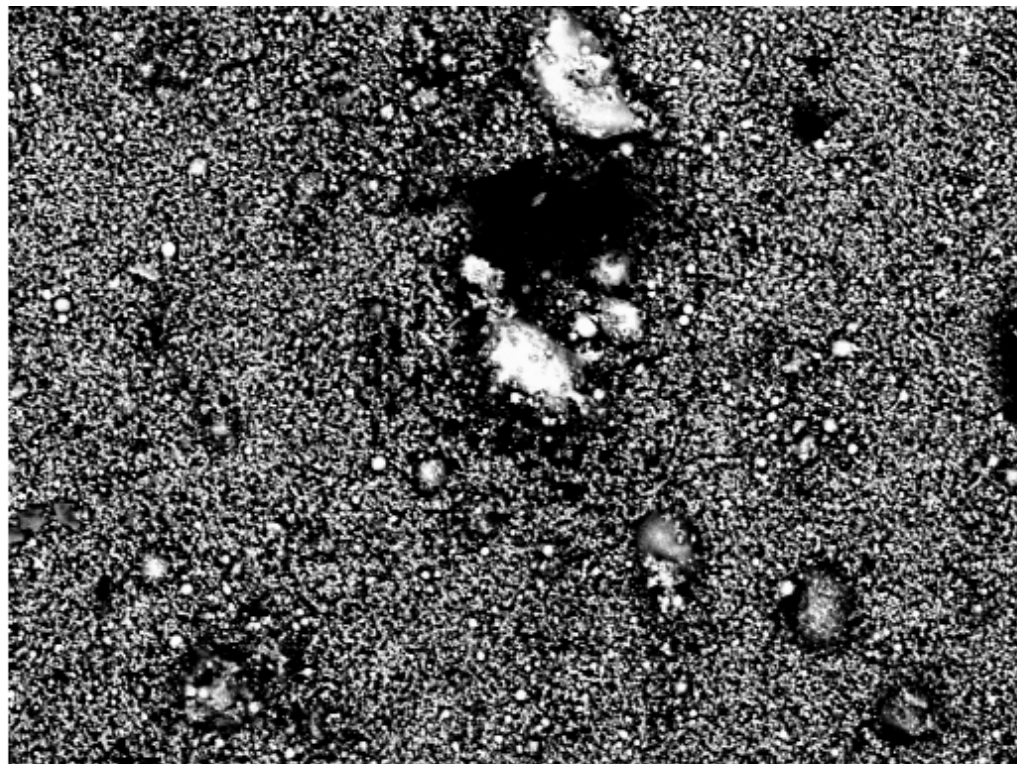
Amostra 6



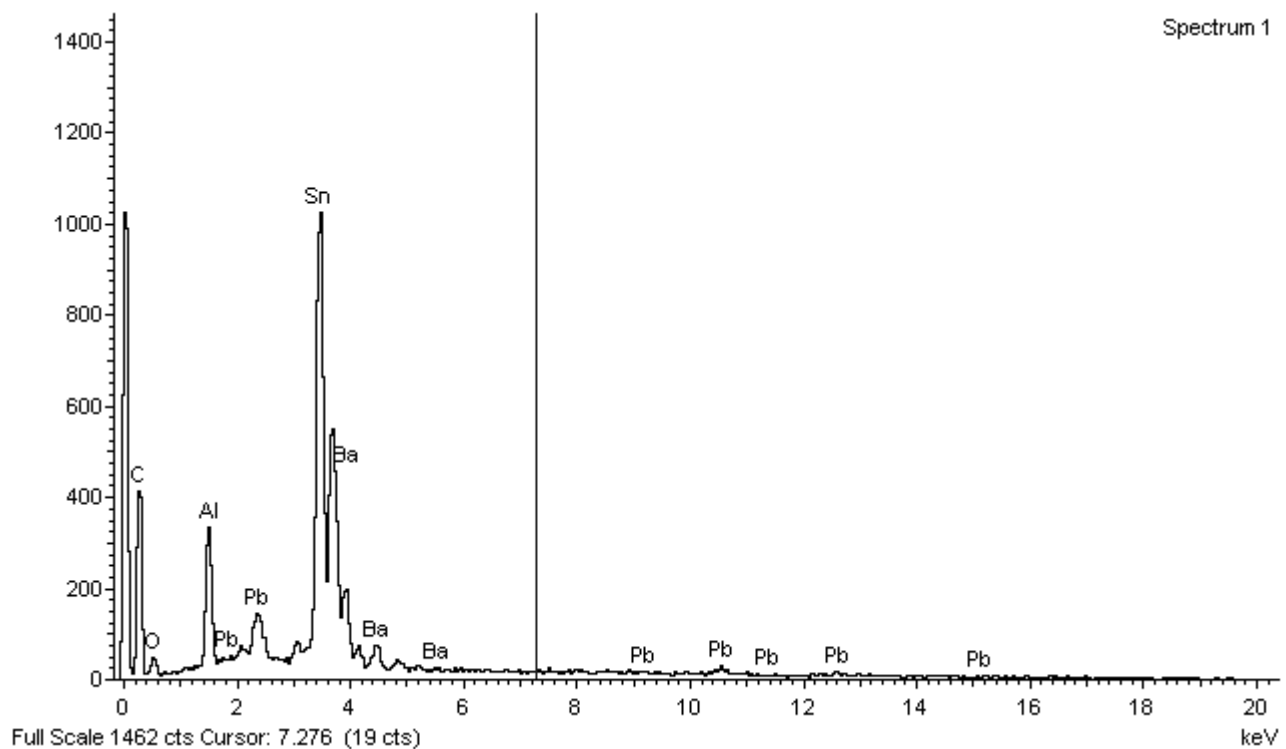
Electron Image 1



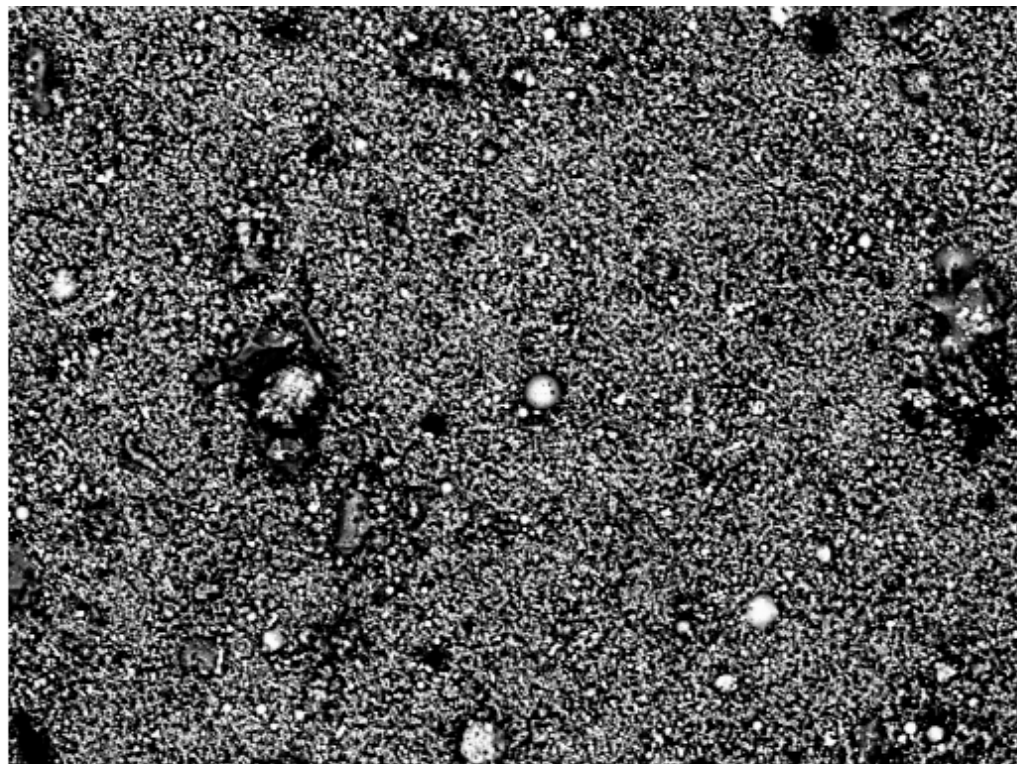
Amostra 6



Electron Image 1

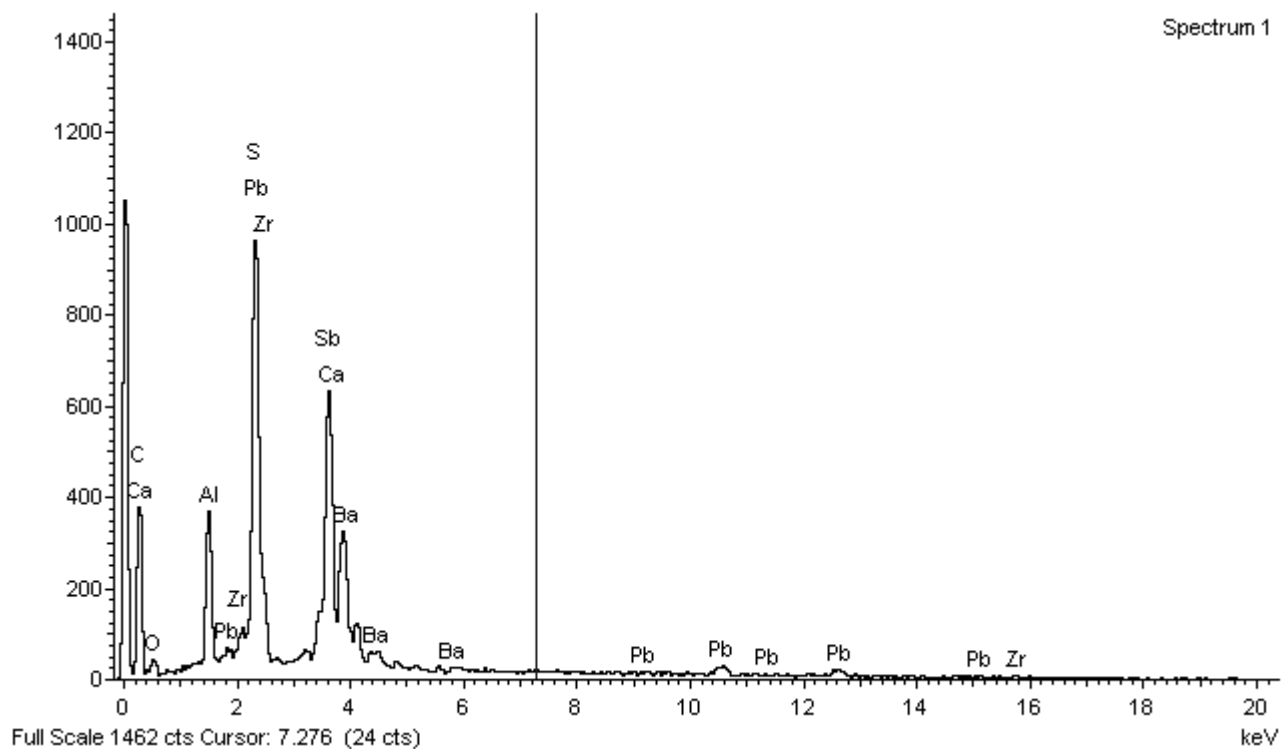


Amostra 6



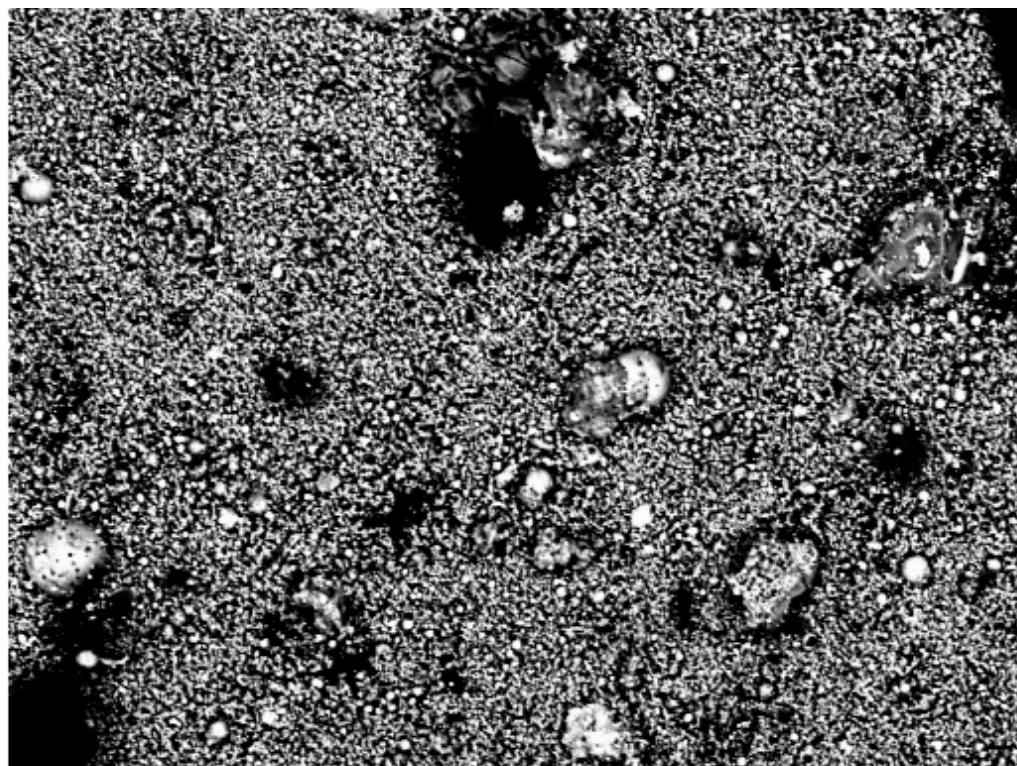
200µm

Electron Image 1



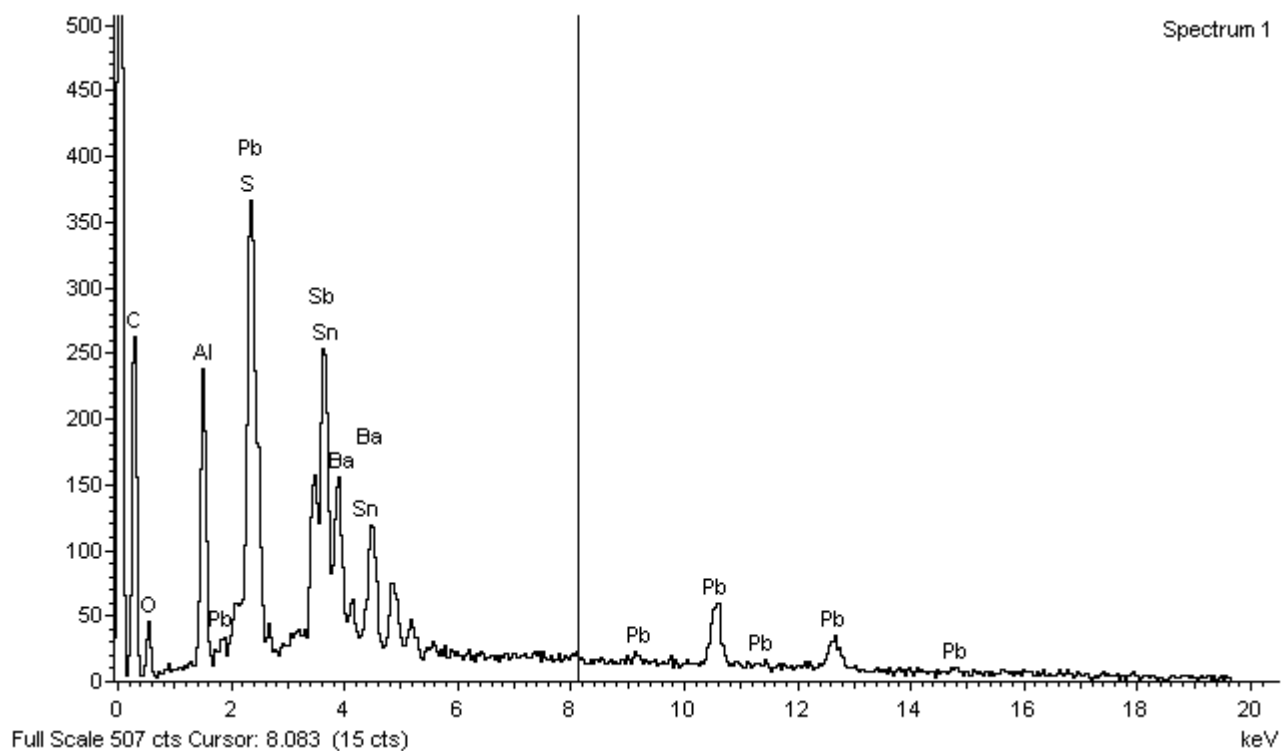
Spectrum 1

Amostra 6



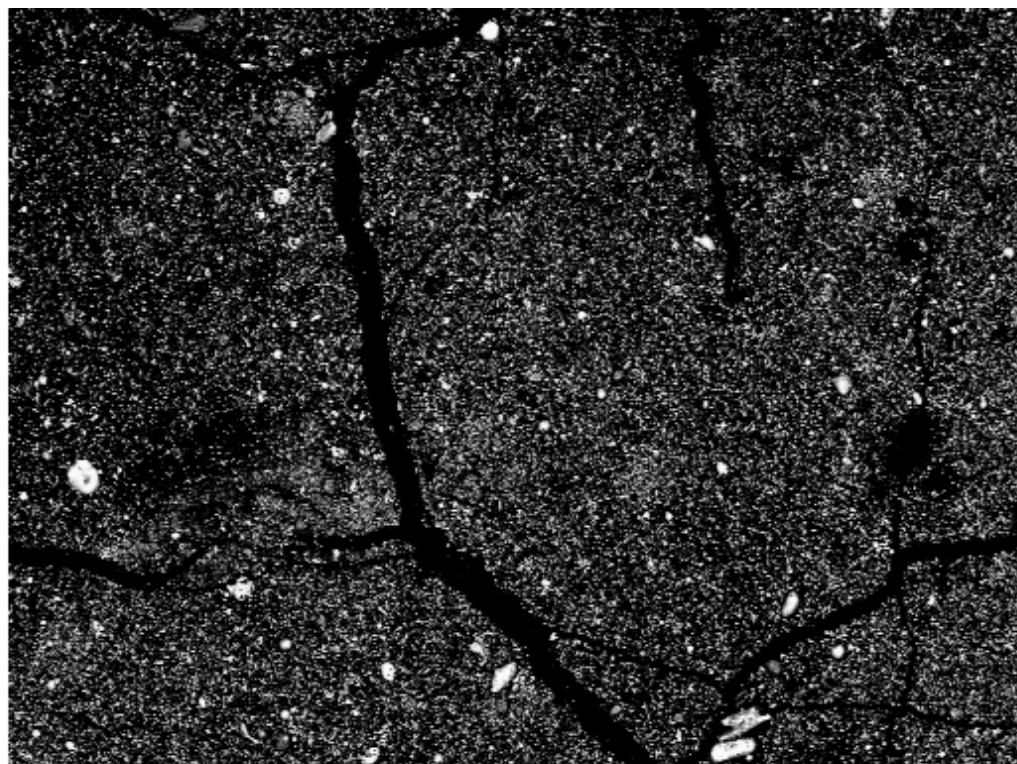
200µm

Electron Image 1



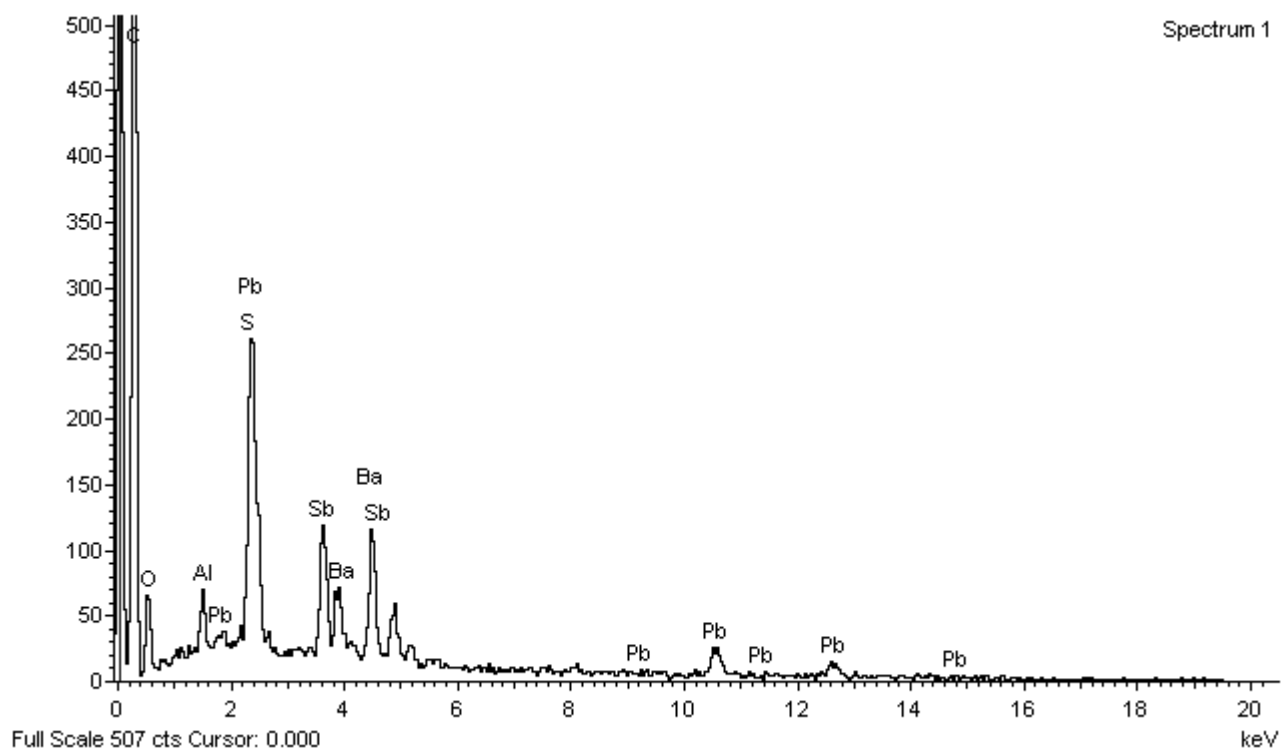
Spectrum 1

Amostra 7

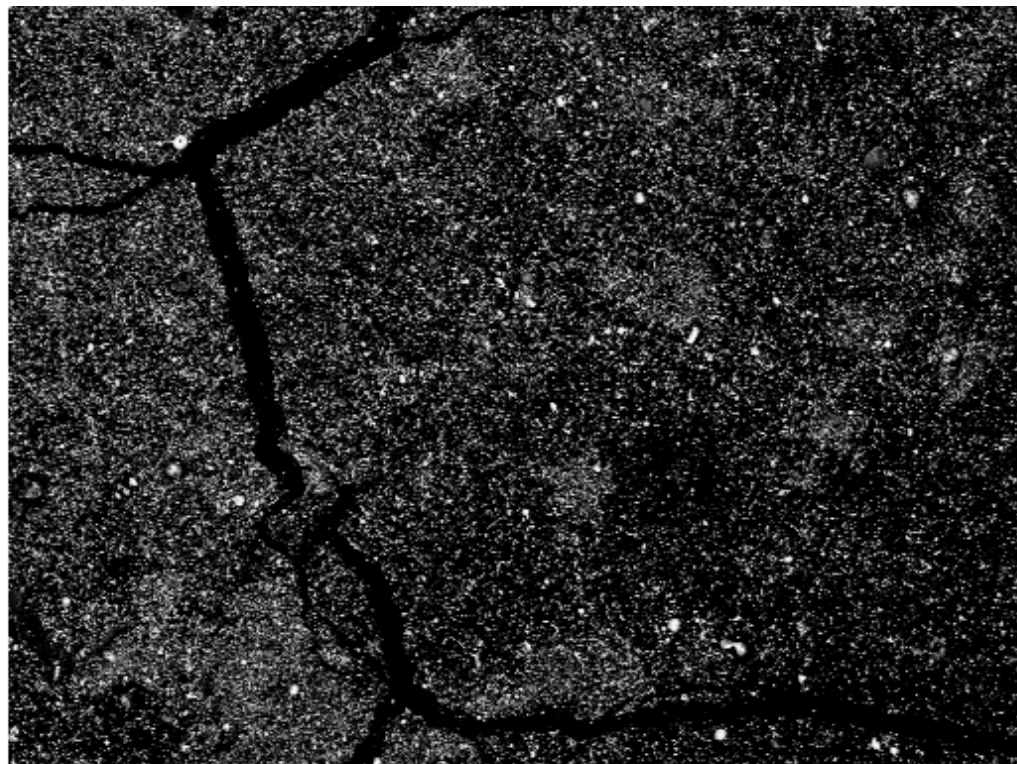


400µm

Electron Image 1

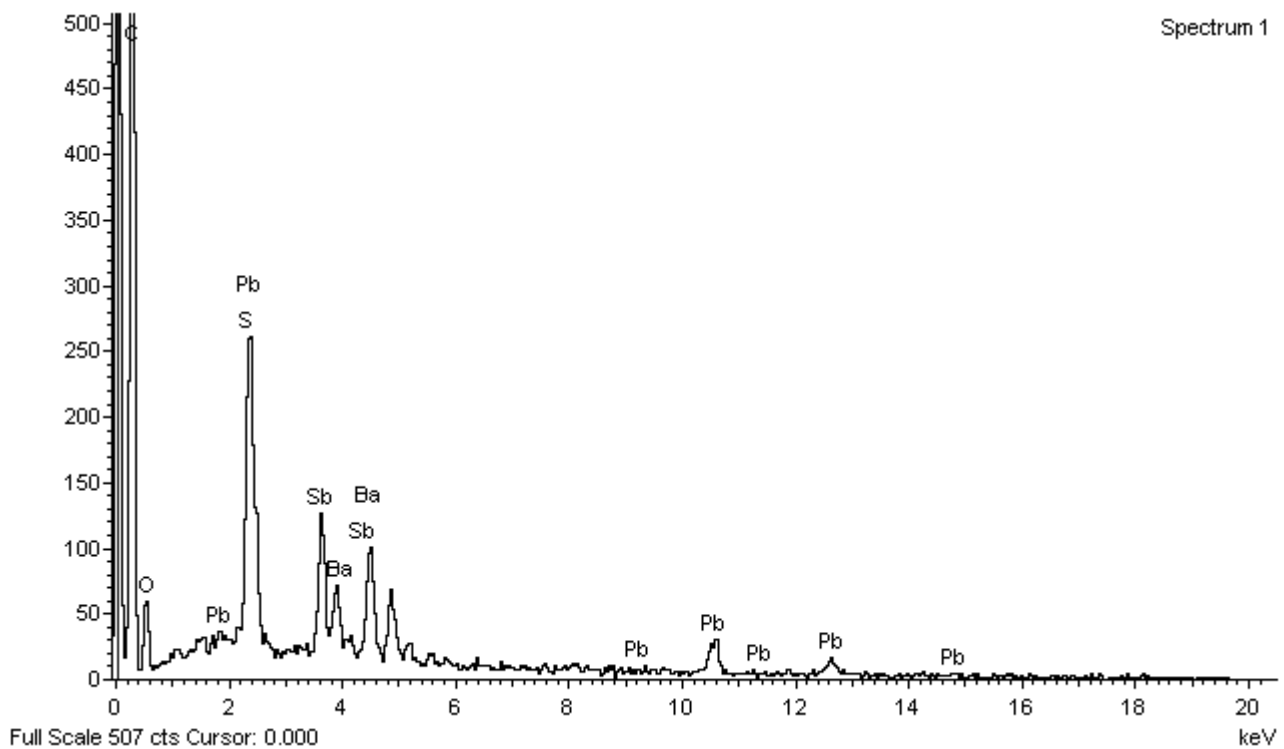


Amostra 7

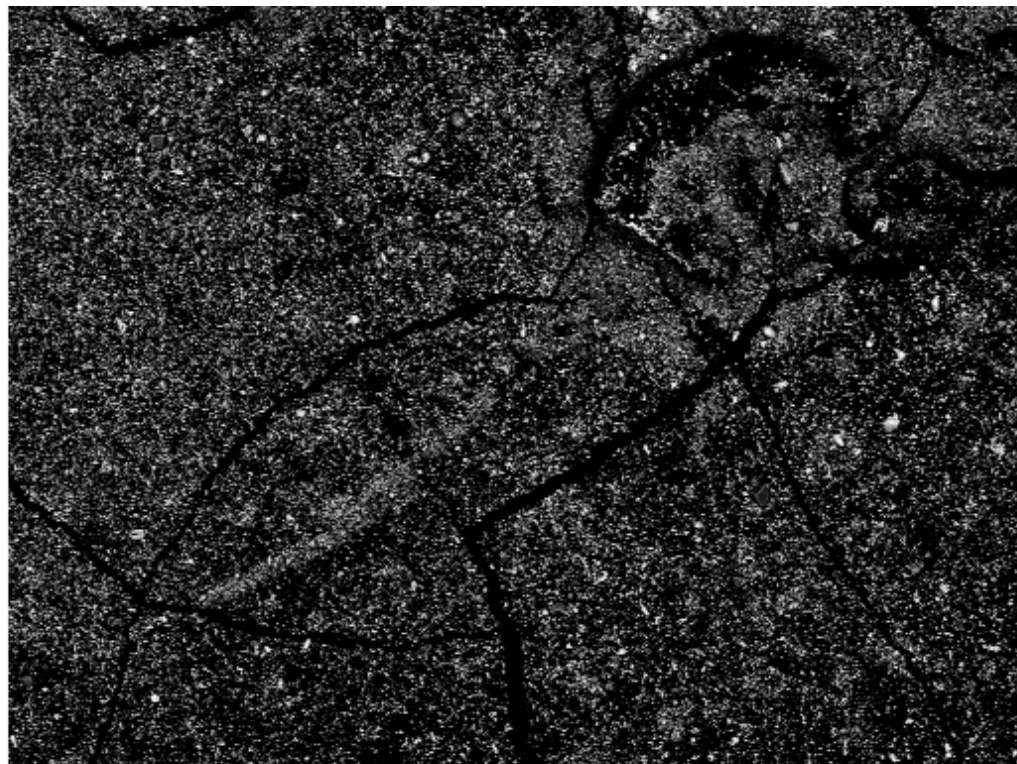


400µm

Electron Image 1

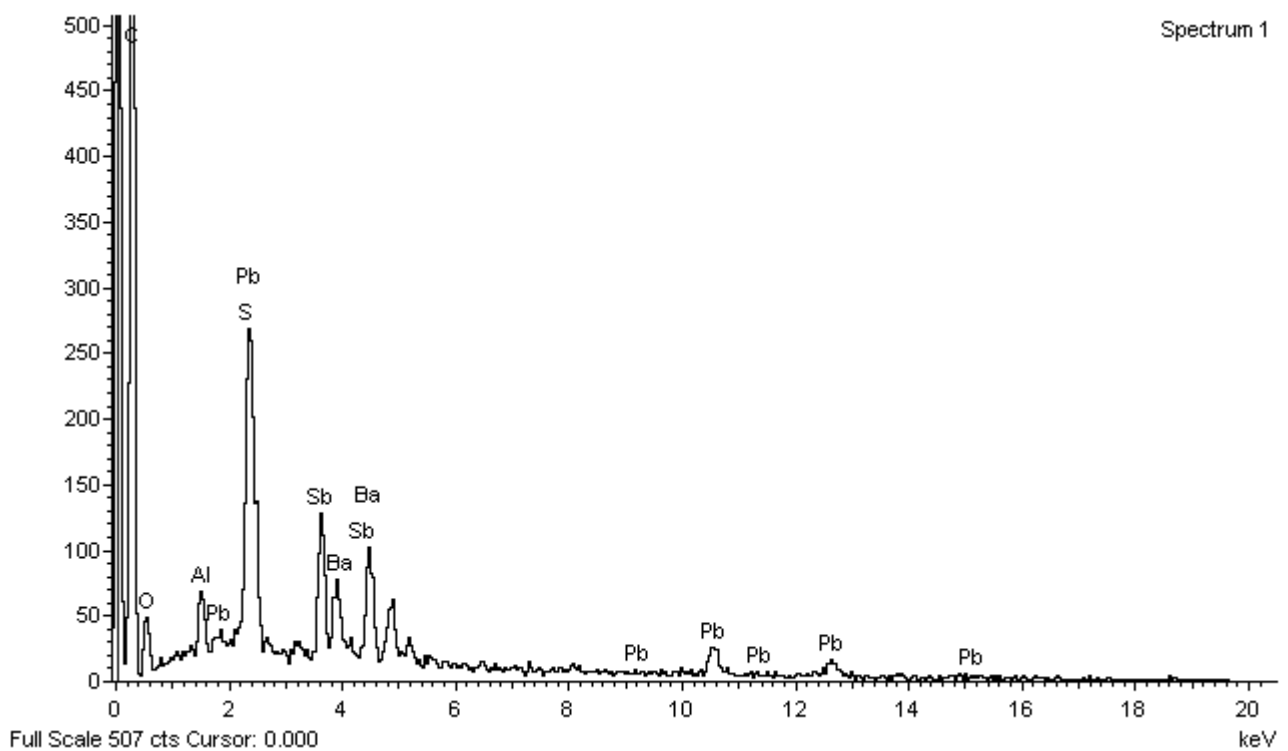


Amostra 7

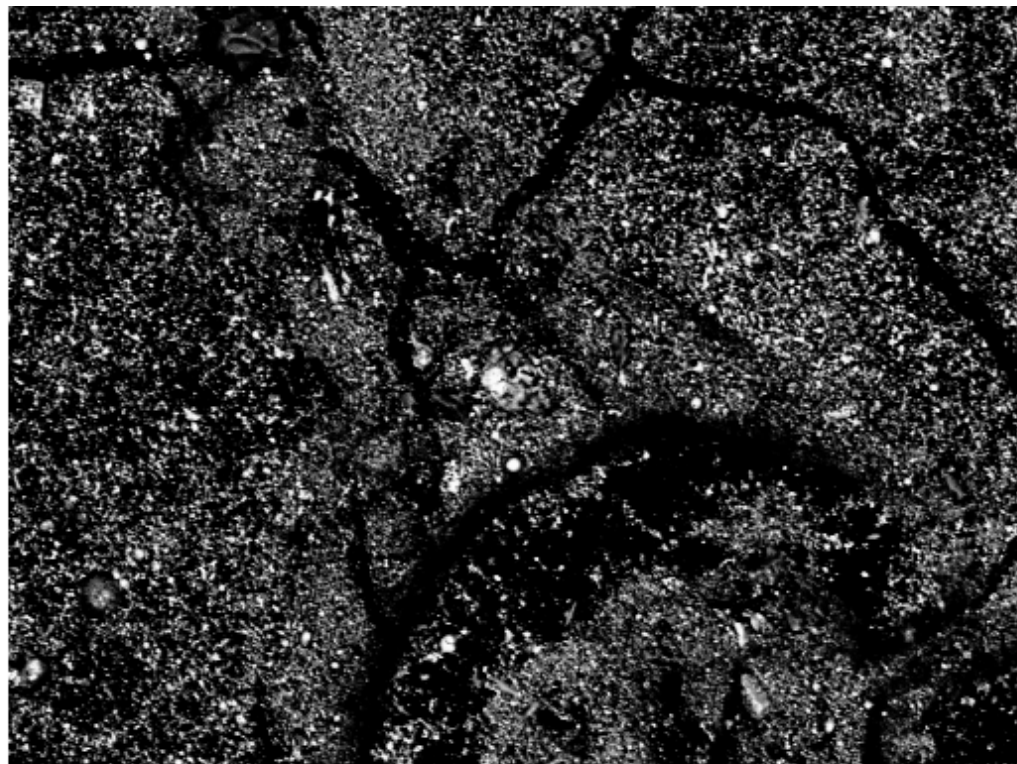


400µm

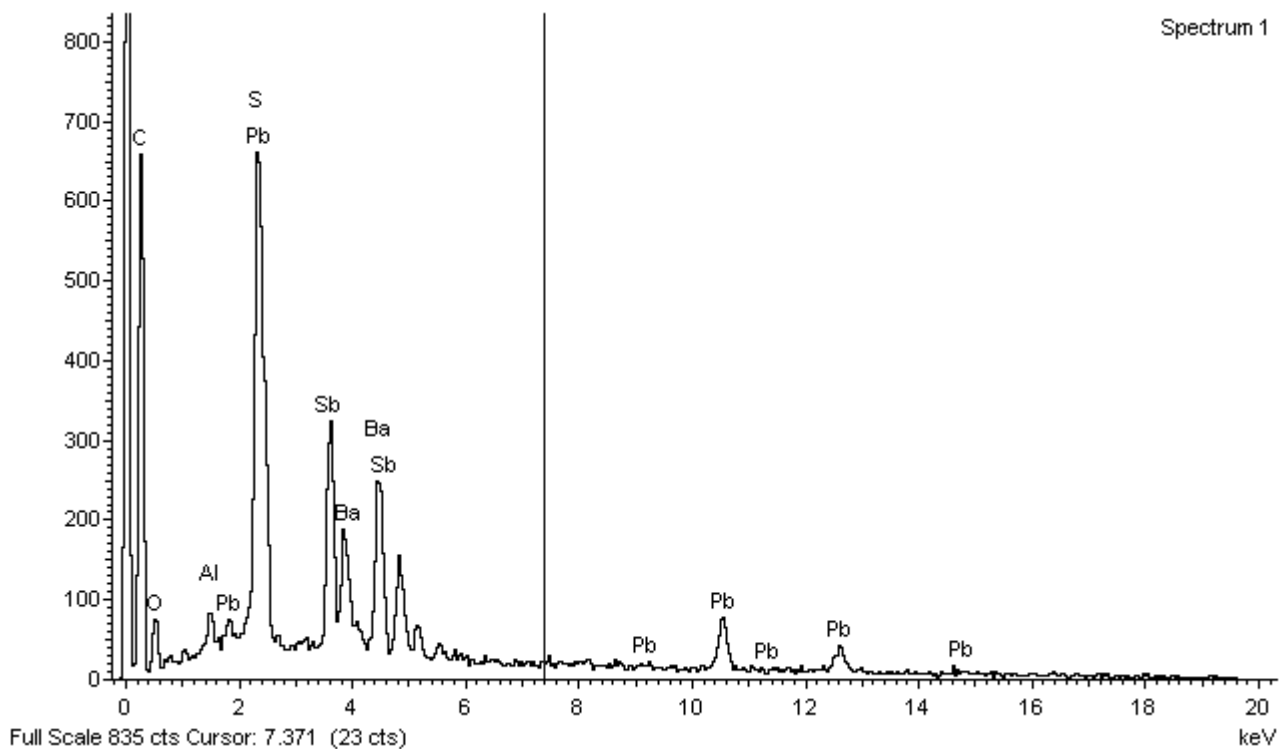
Electron Image 1



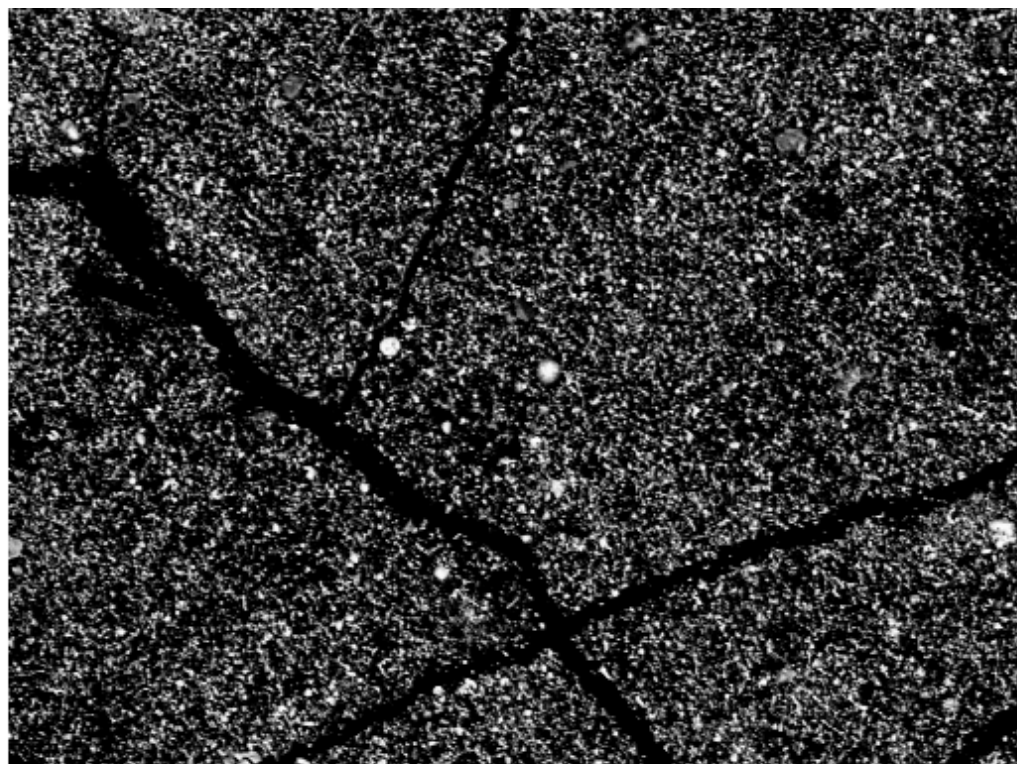
Amostra 7



Electron Image 1



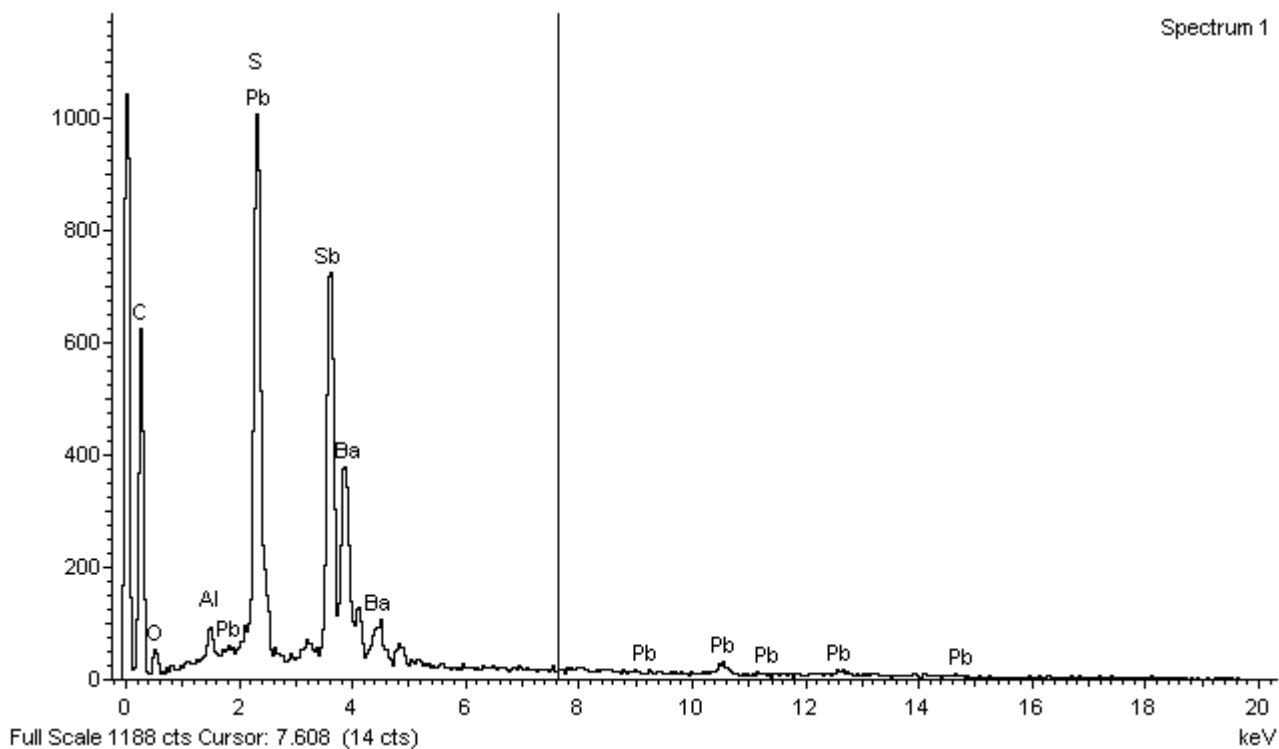
Amostra 7



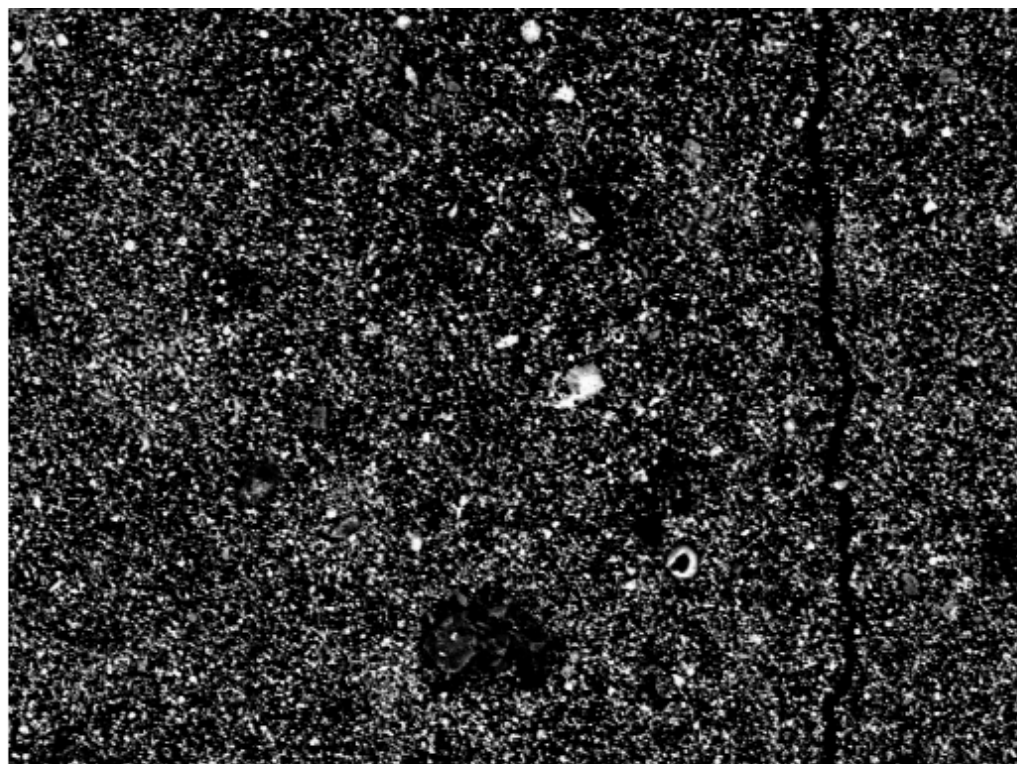
200µm

Electron Image 1

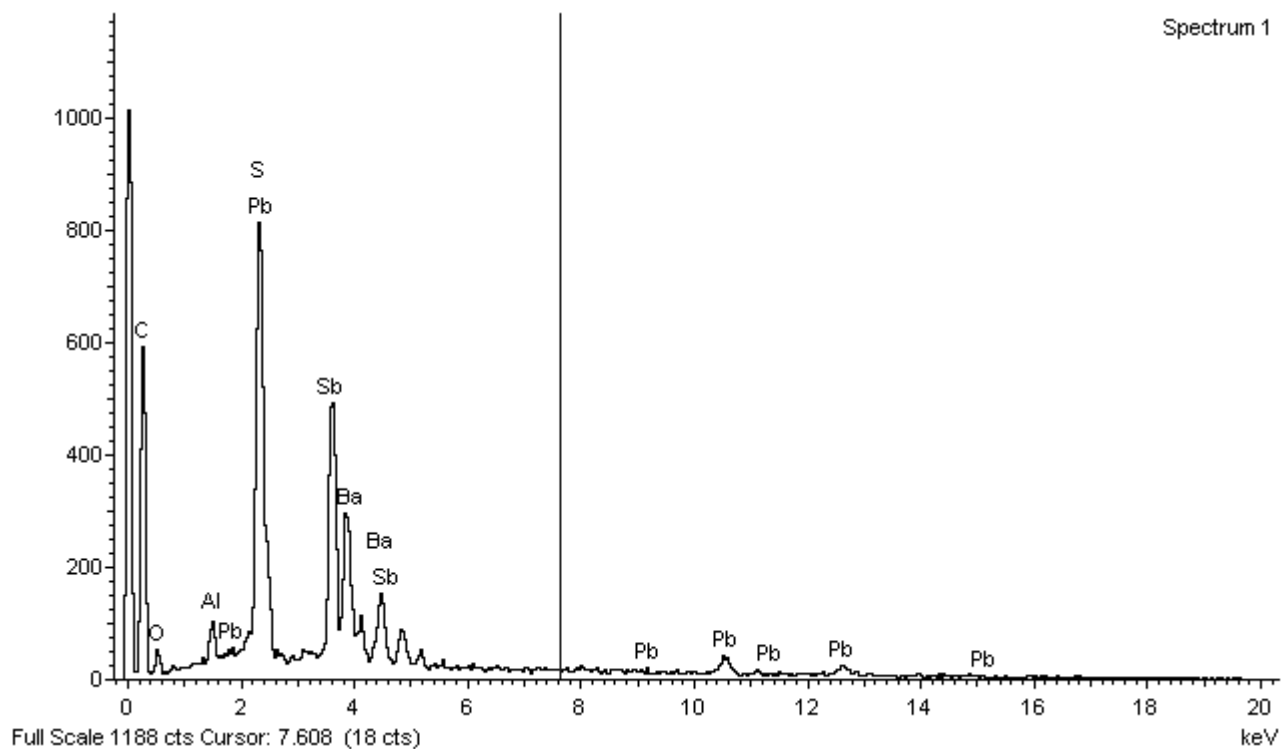
Spectrum 1



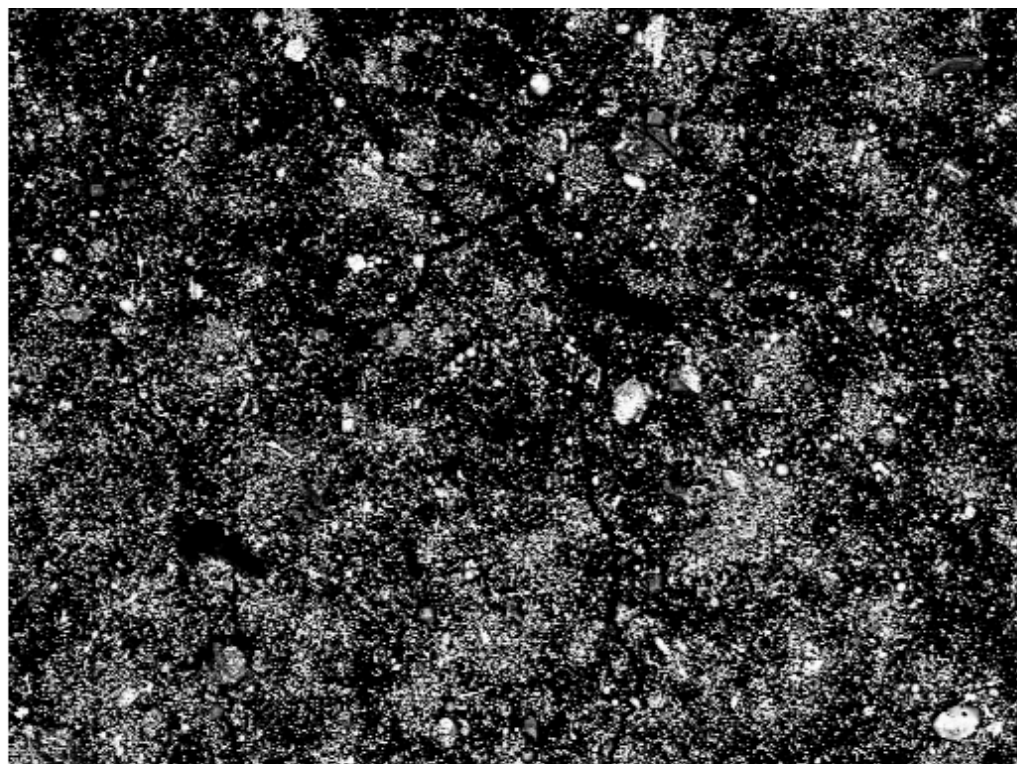
Amostra 7



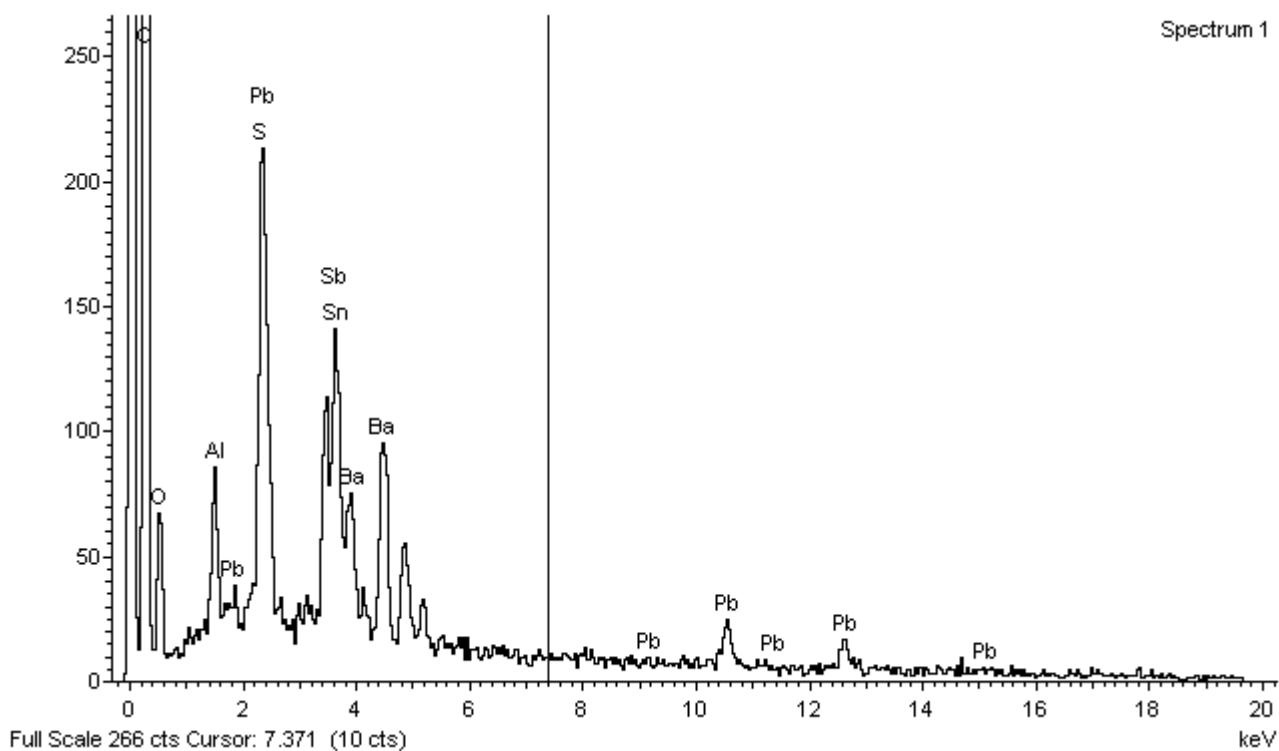
Electron Image 1



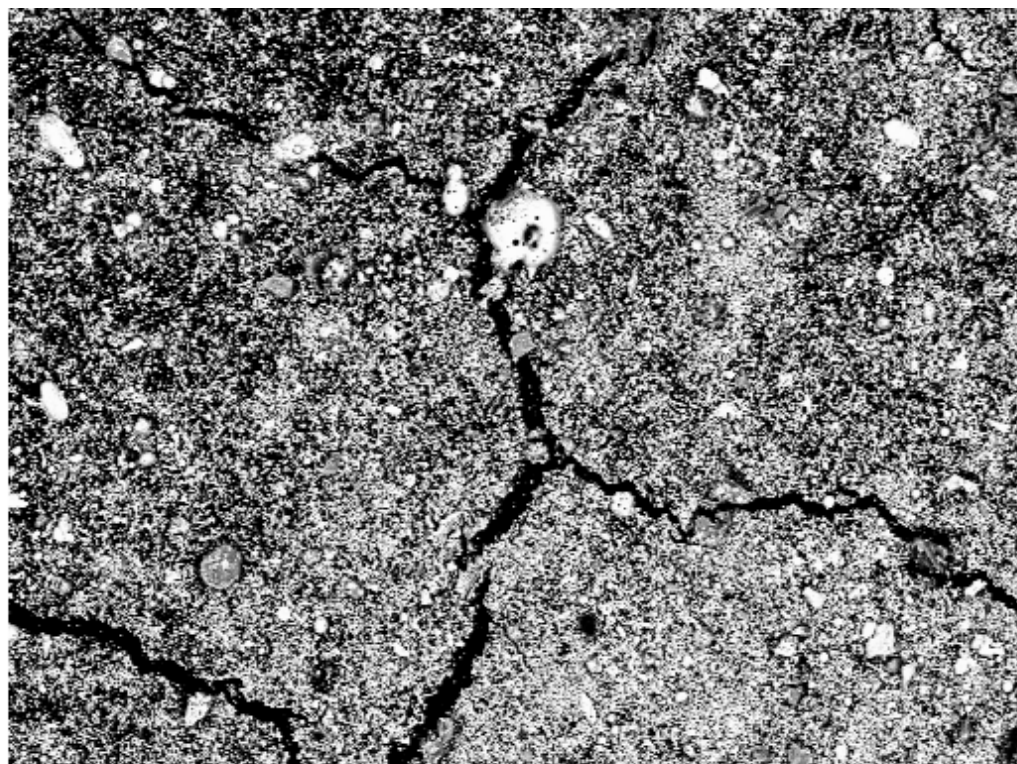
Amostra 8



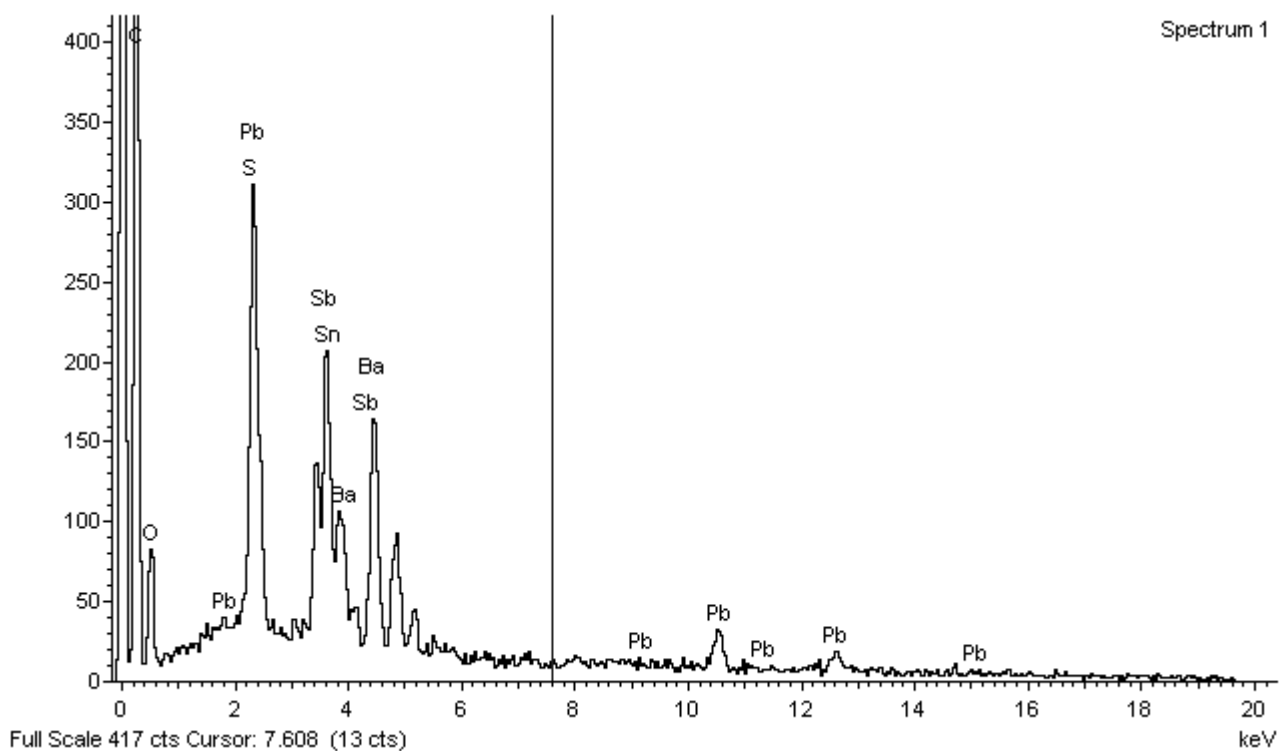
Electron Image 1



Amostra 8

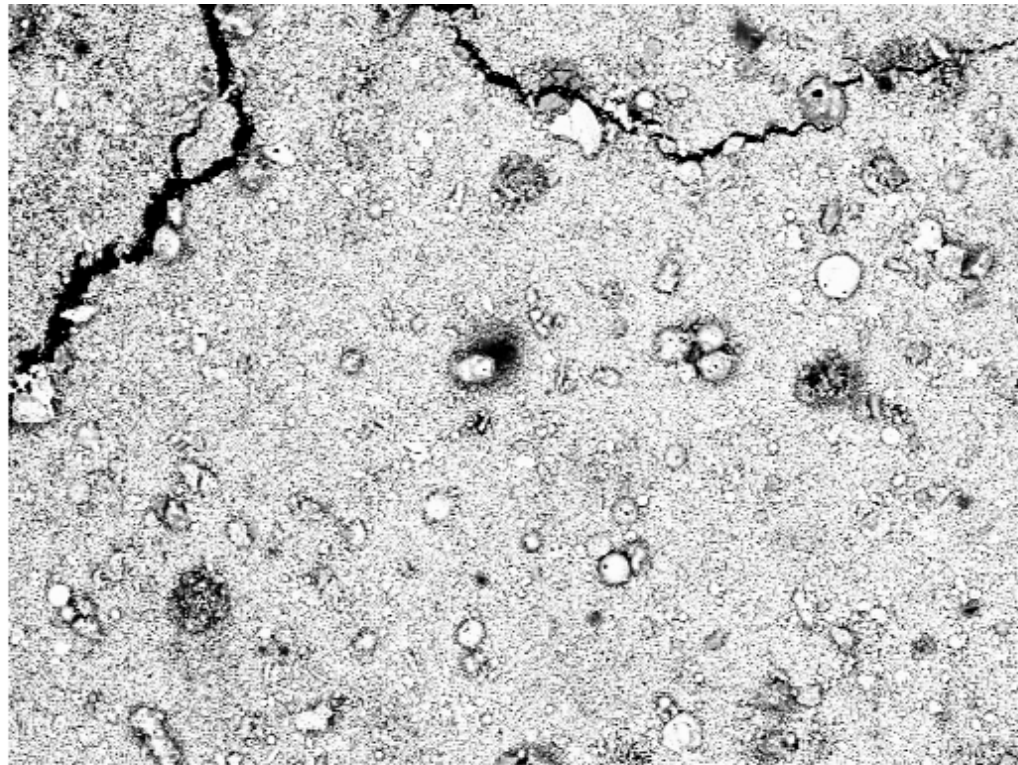


Electron Image 1



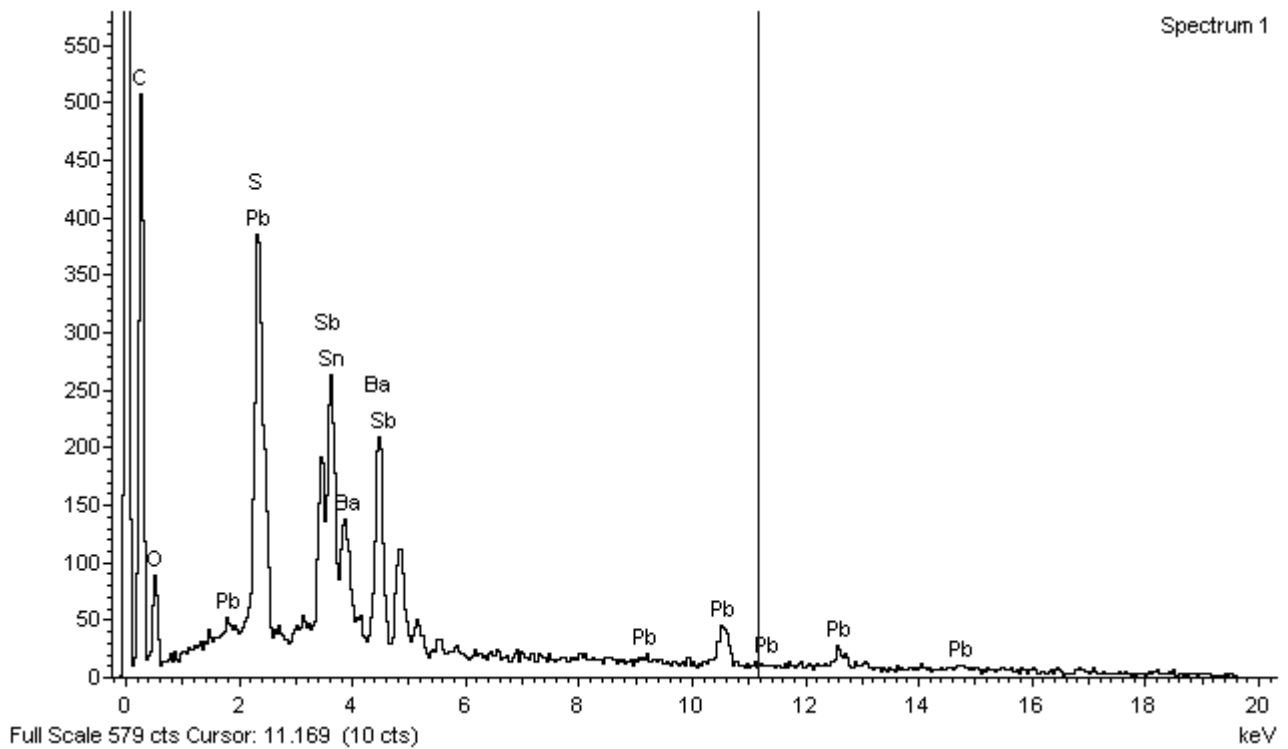
Spectrum 1

Amostra 8

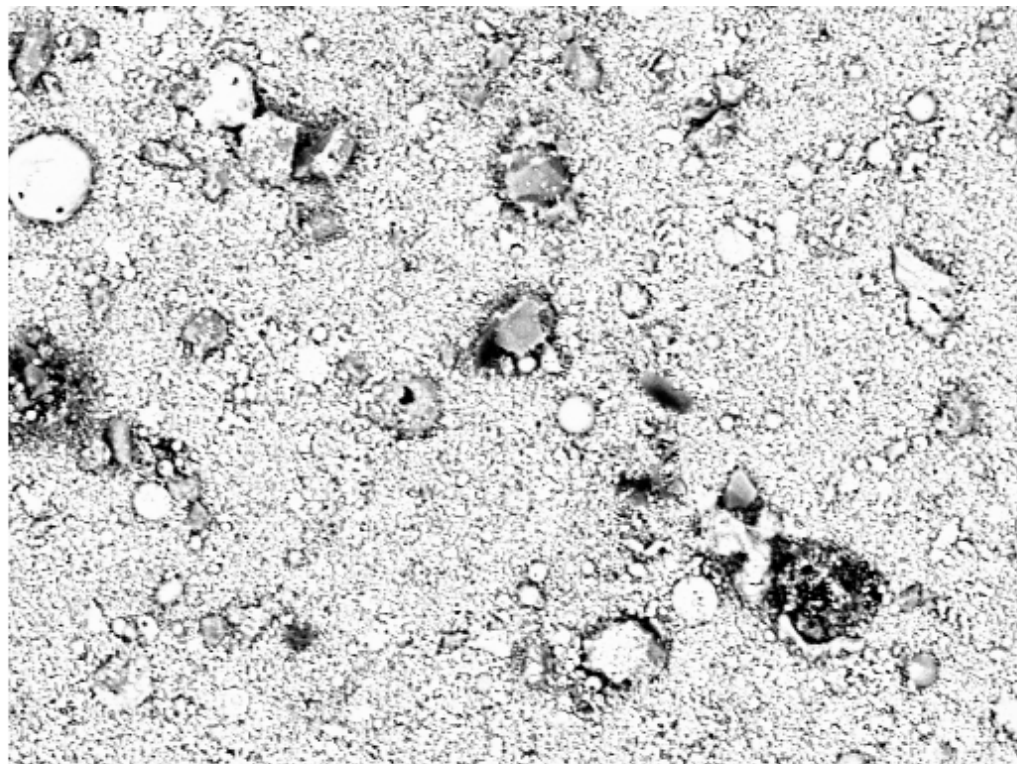


400µm

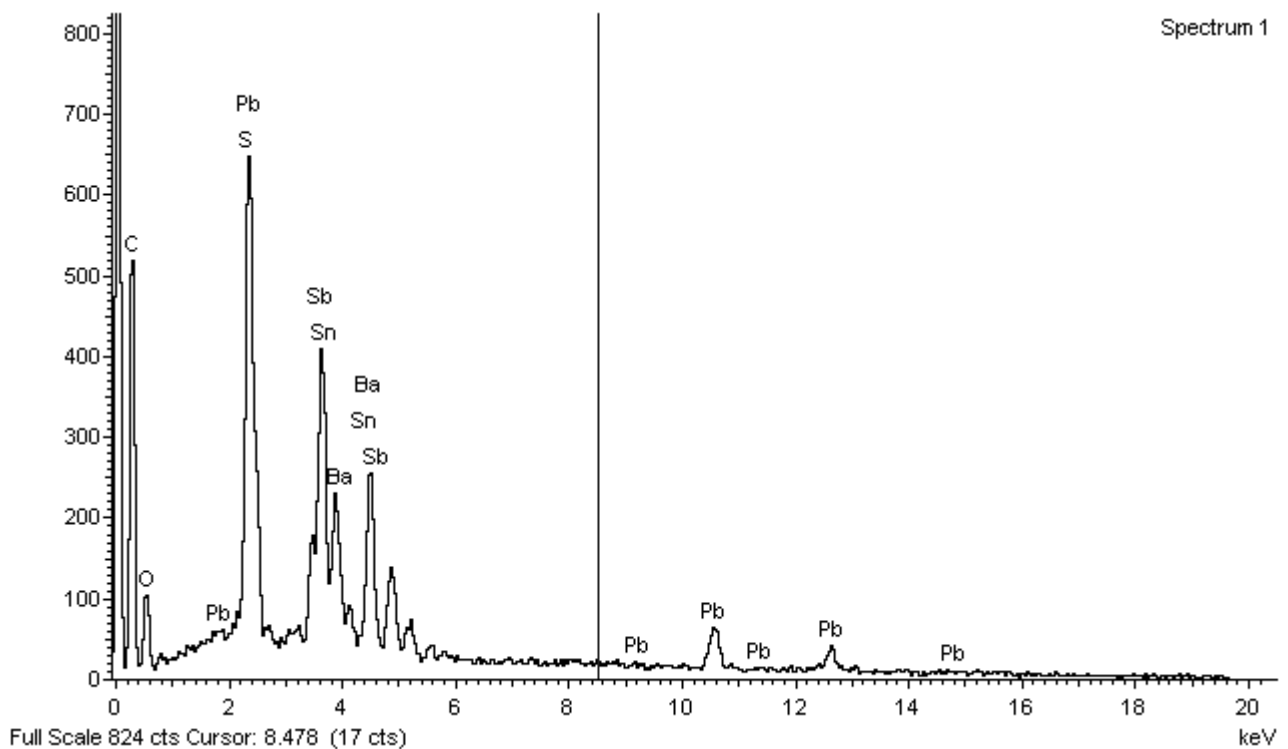
Electron Image 1



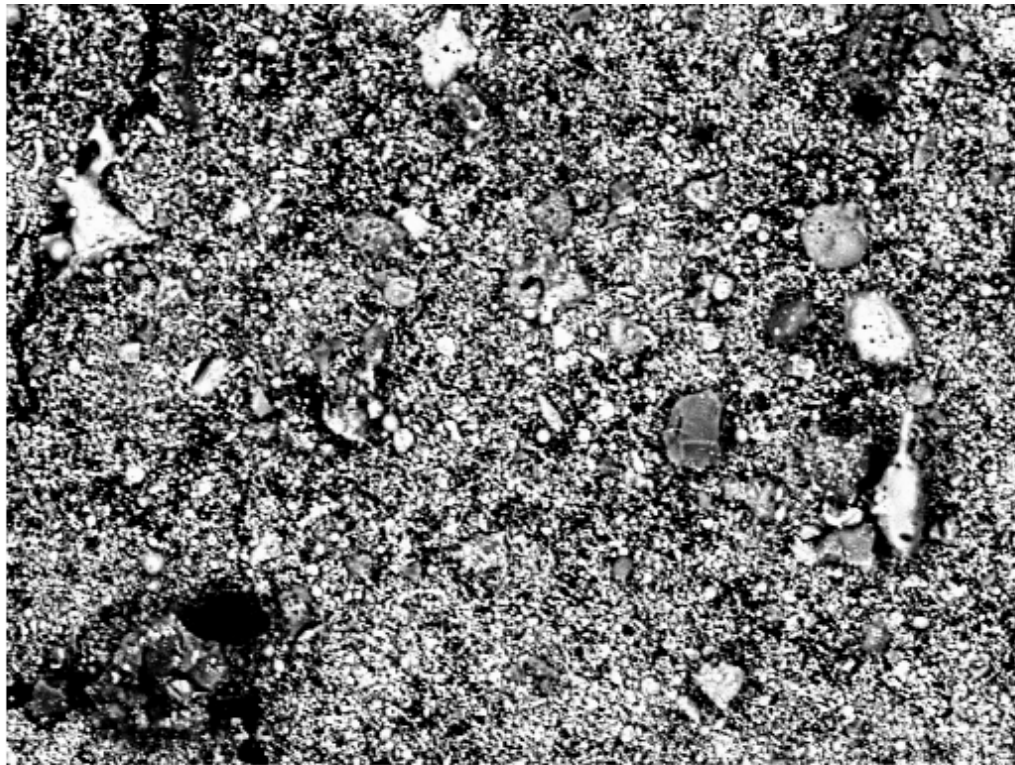
Amostra 8



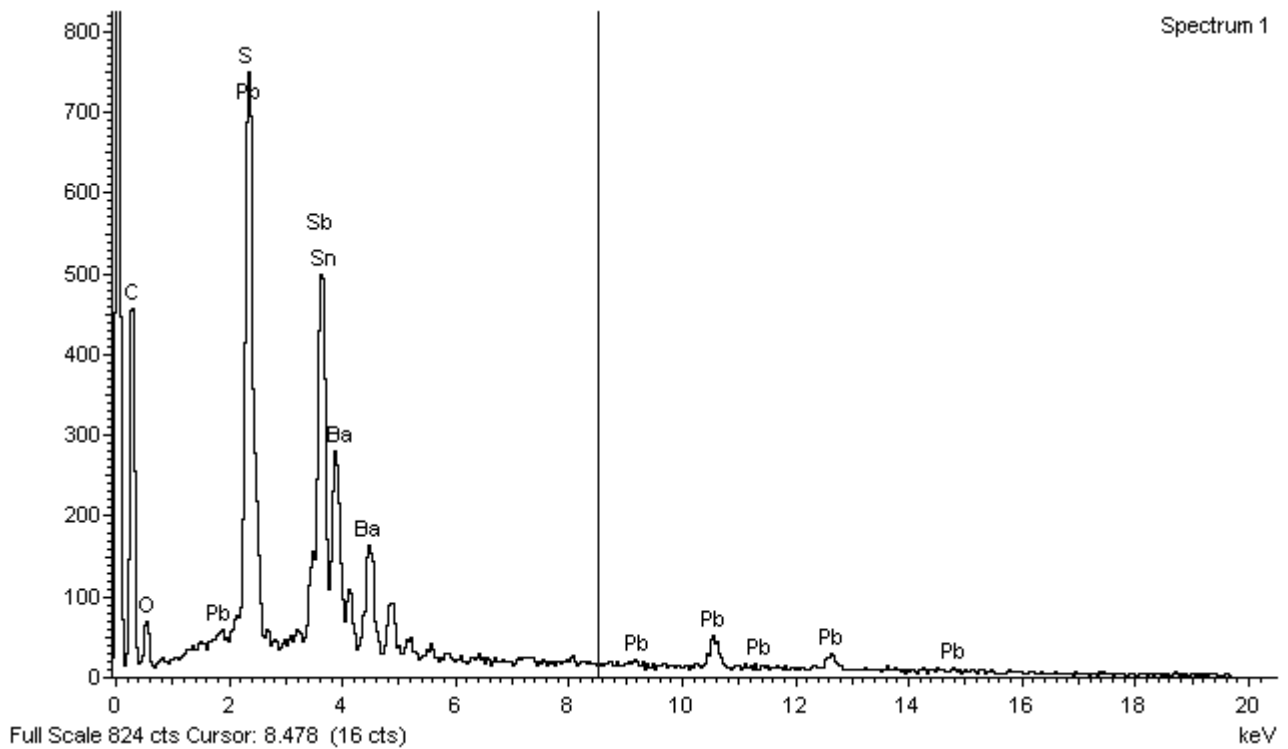
Electron Image 1



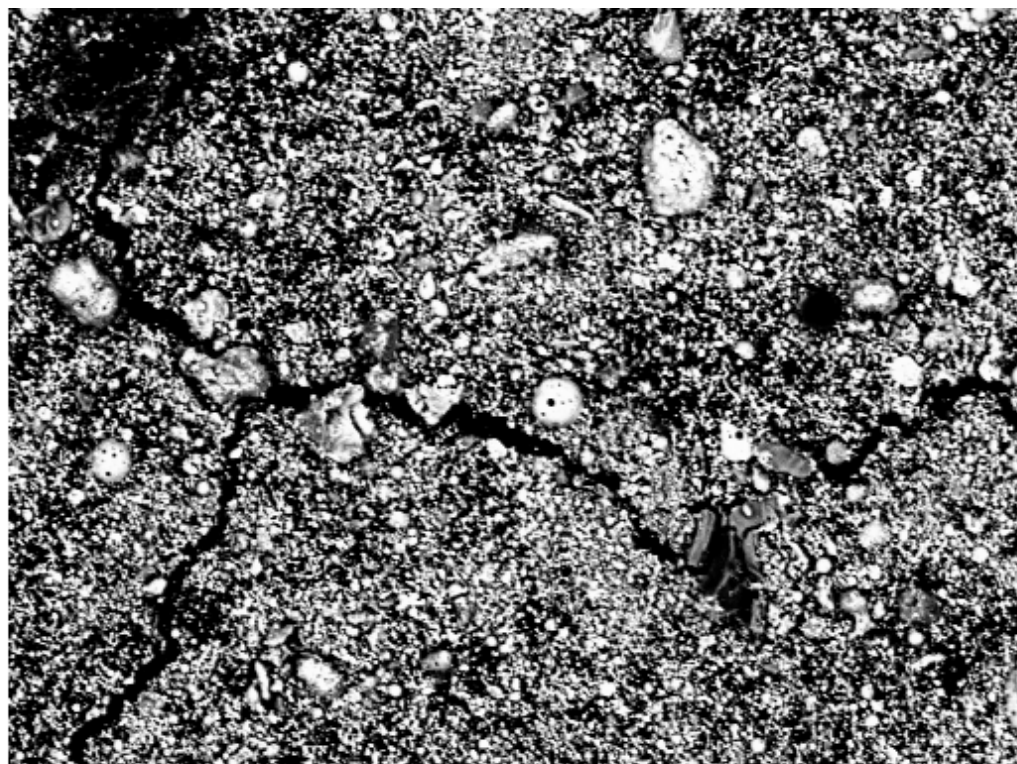
Amostra 8



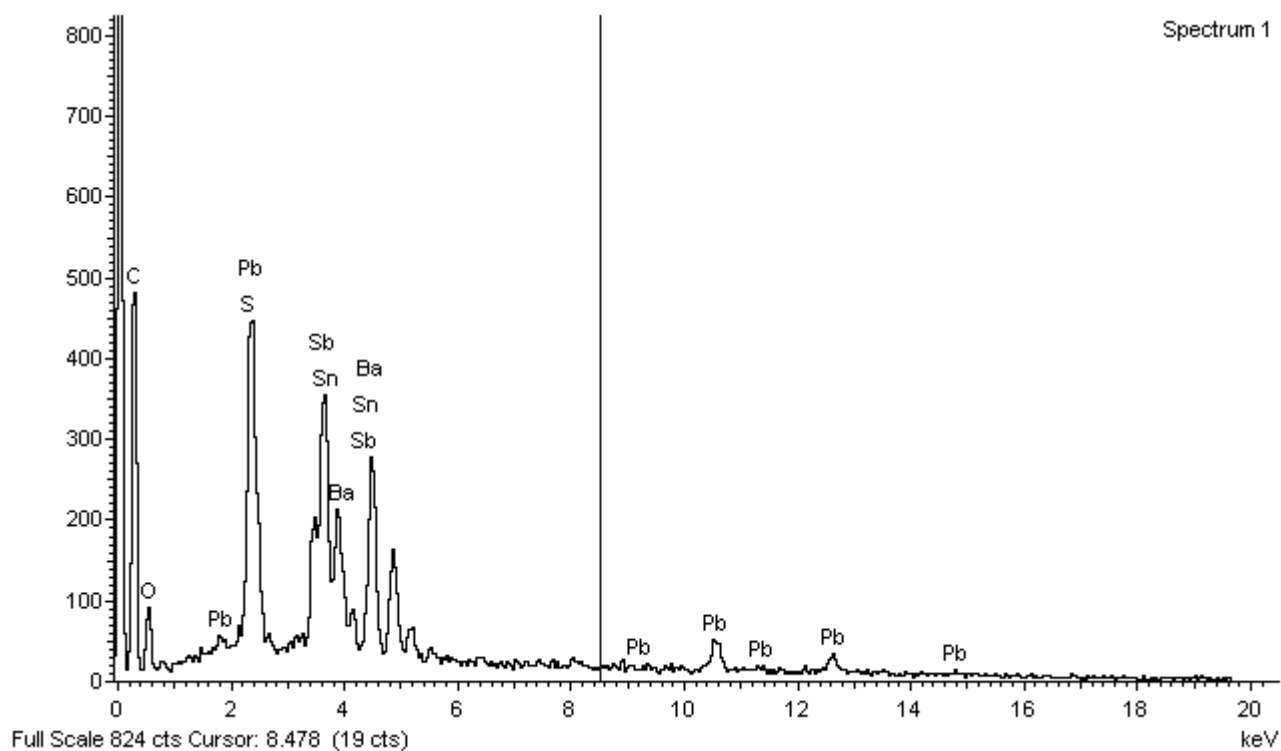
Electron Image 1



Amostra 8

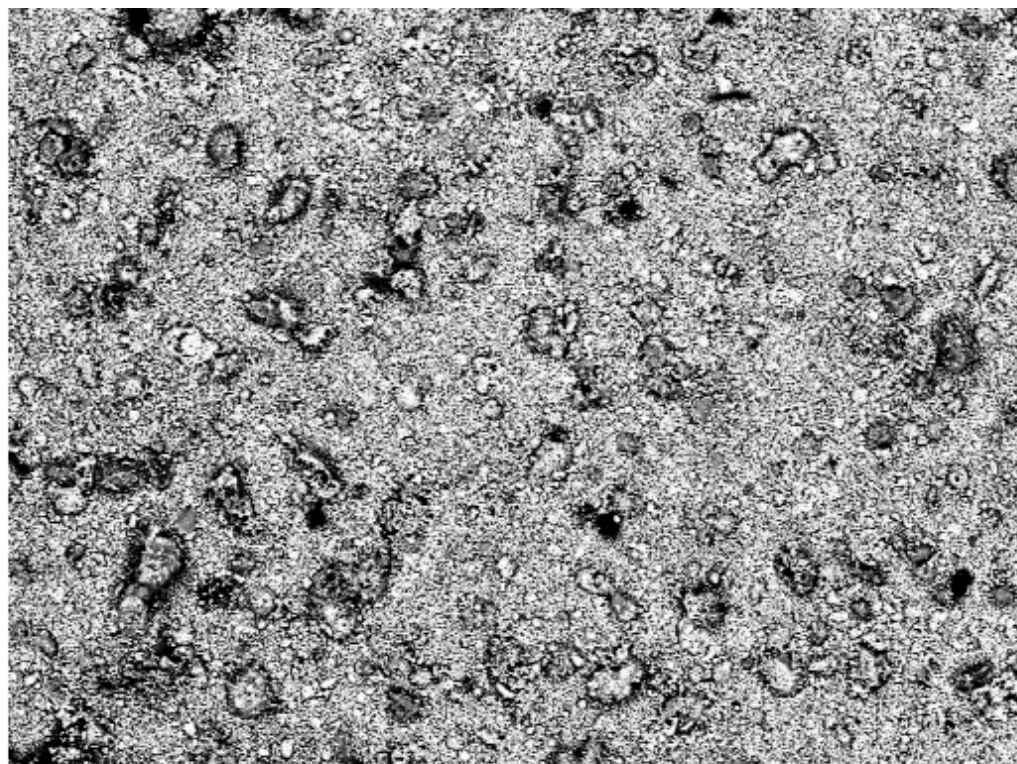


Electron Image 1

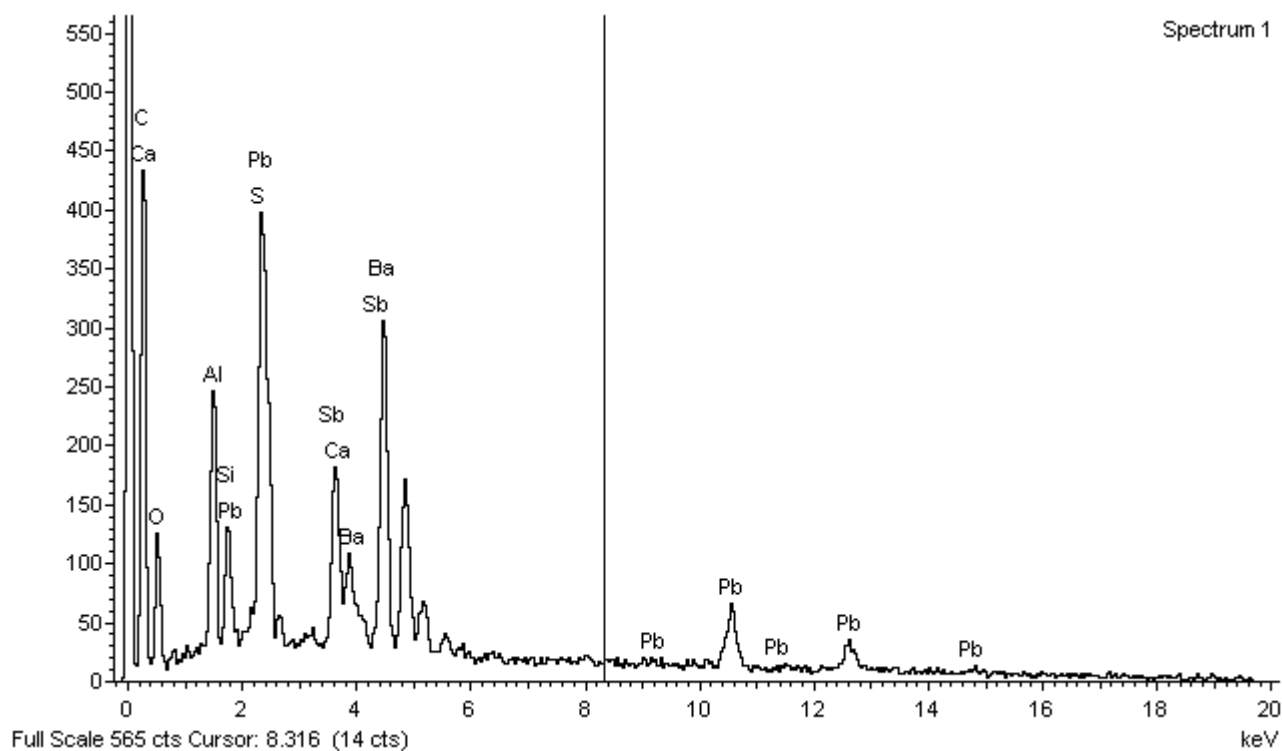


Spectrum 1

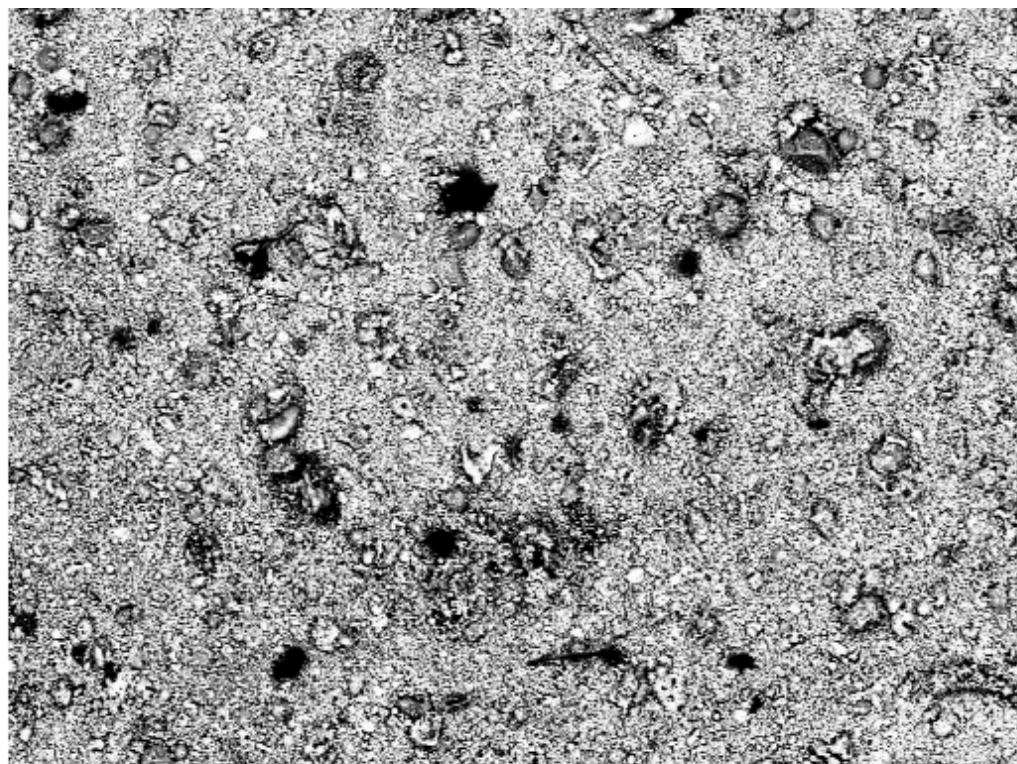
Amostra 9



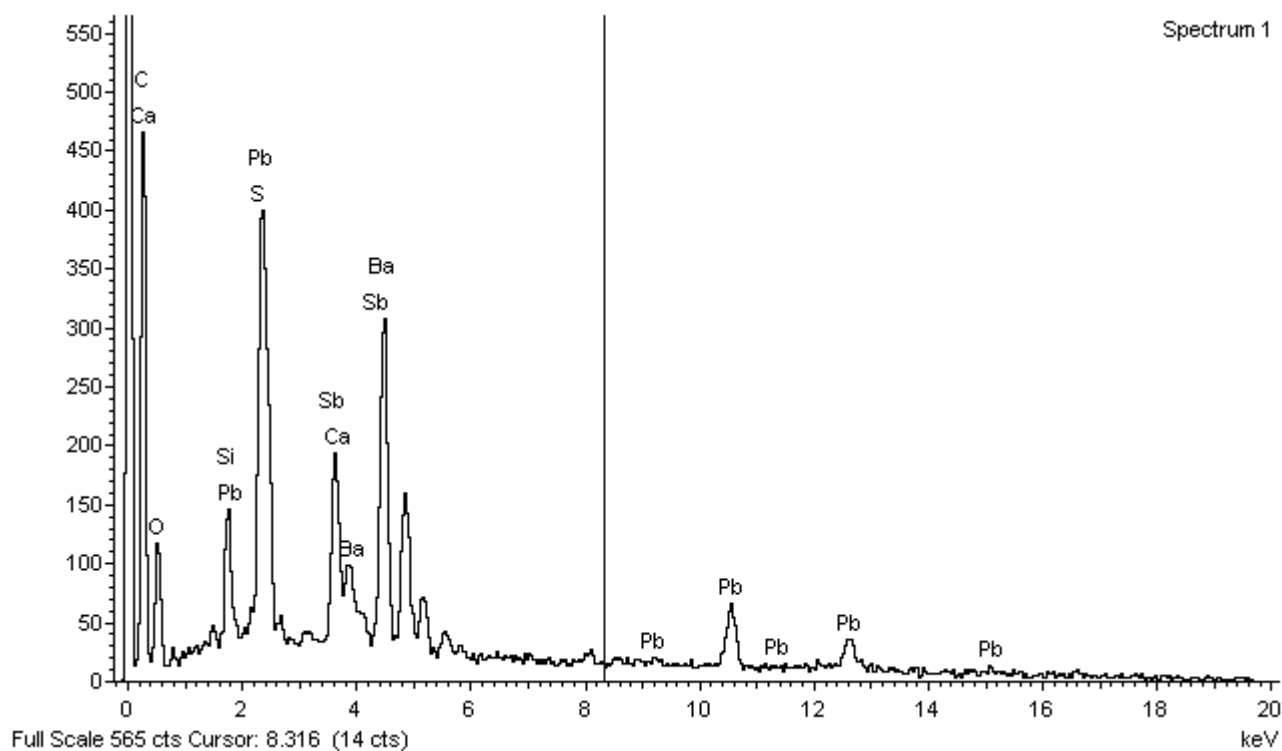
Electron Image 1



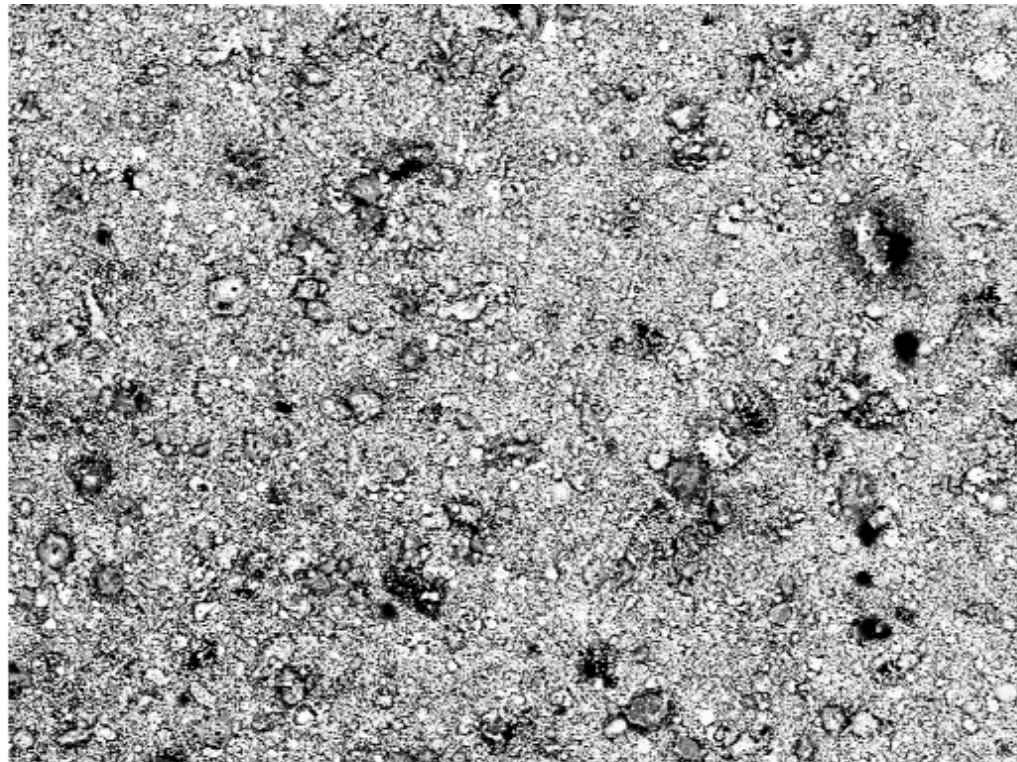
Amostra 9



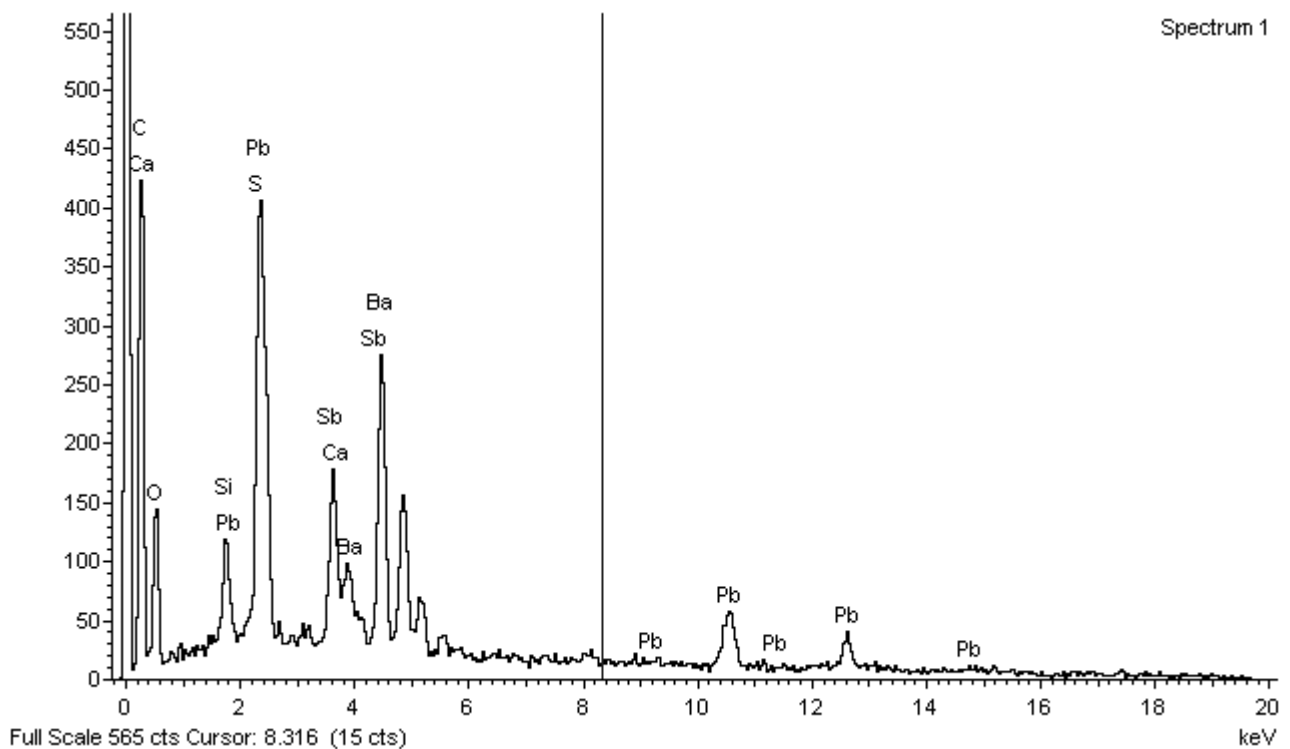
Electron Image 1



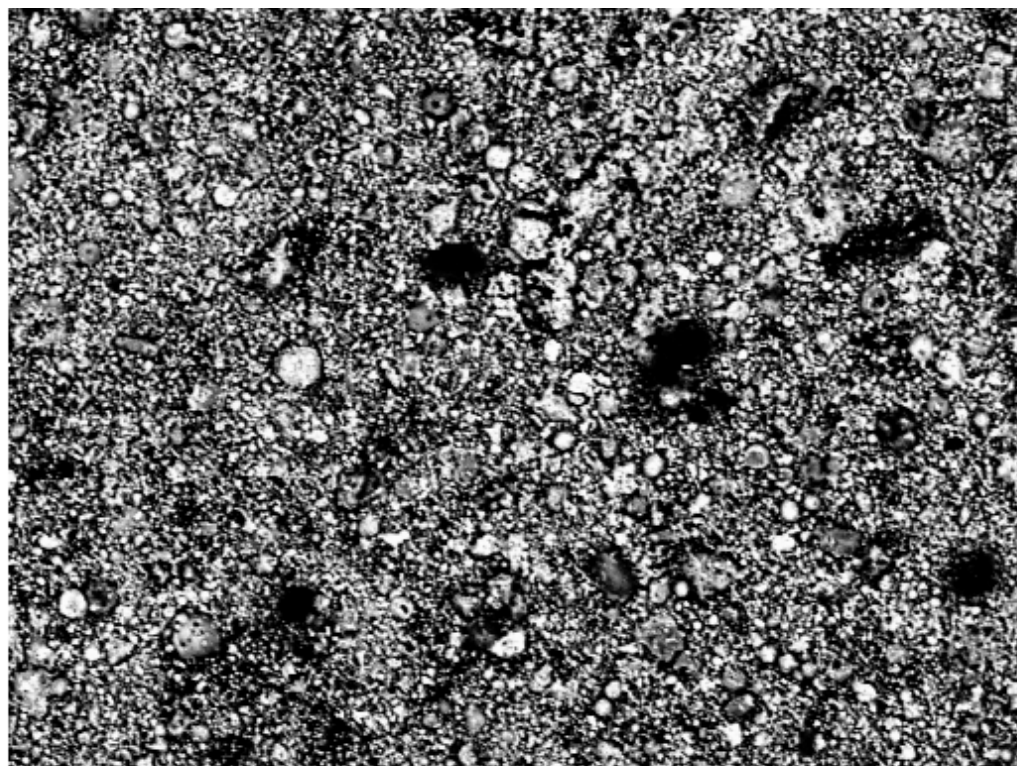
Amostra 9



Electron Image 1

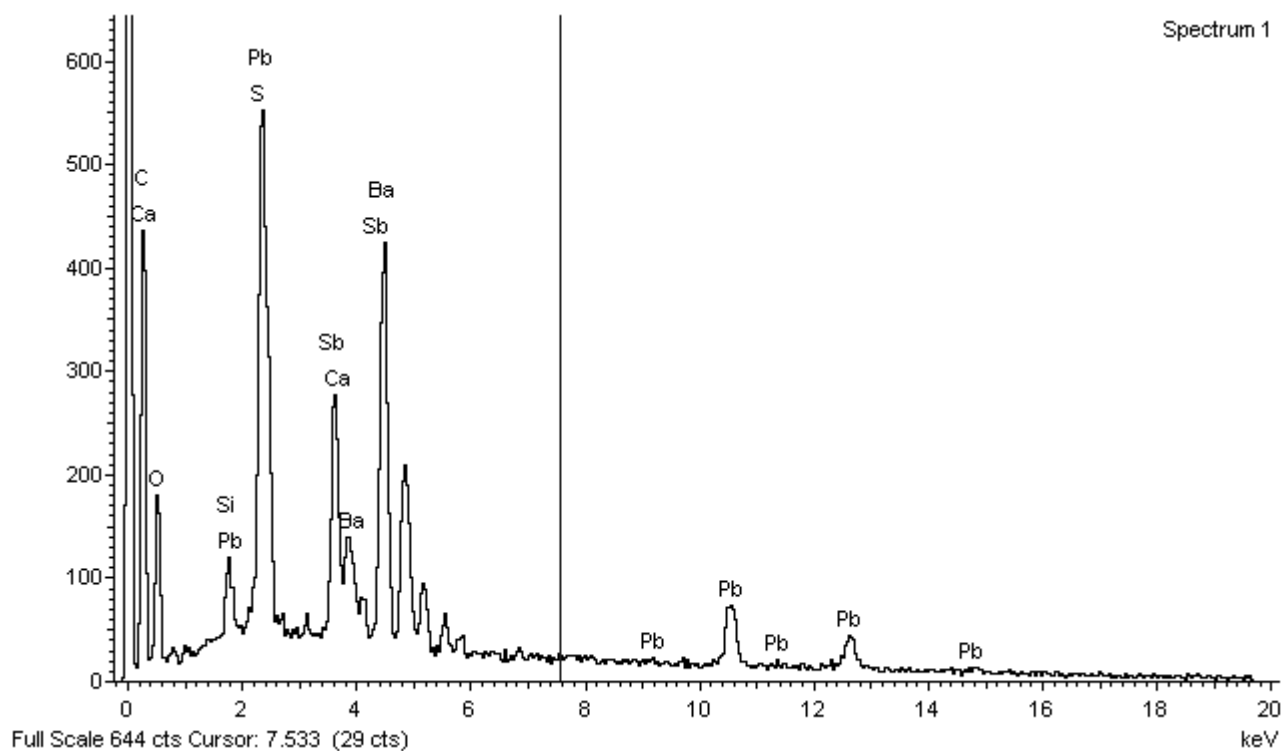


Amostra 9

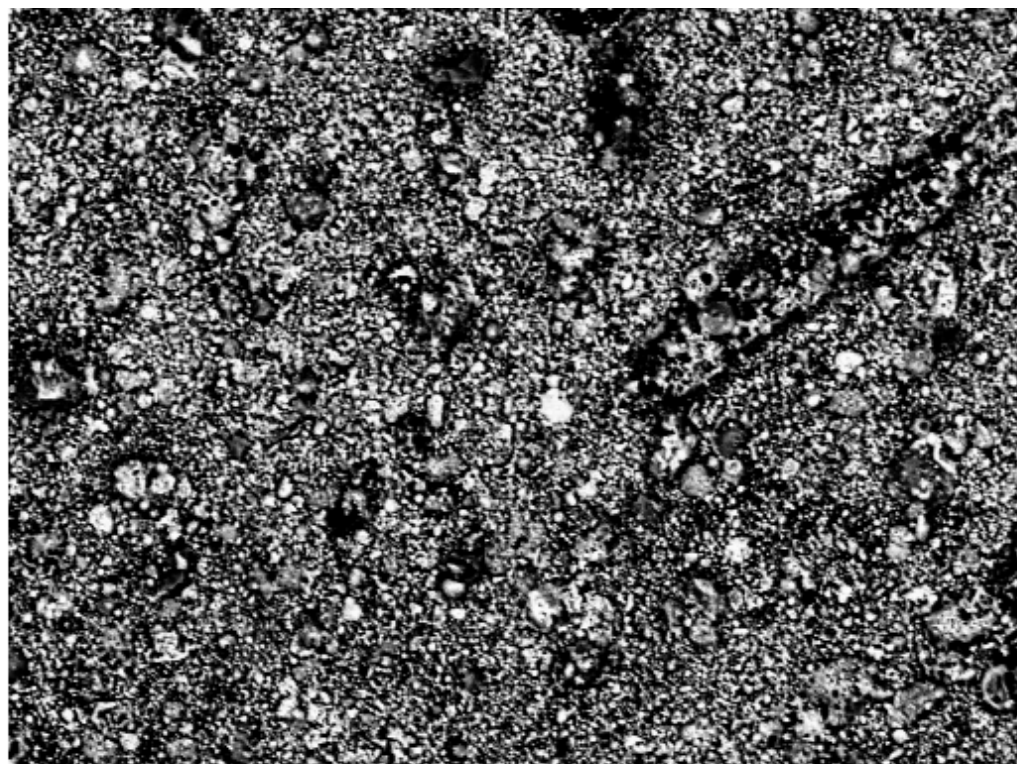


200µm

Electron Image 1

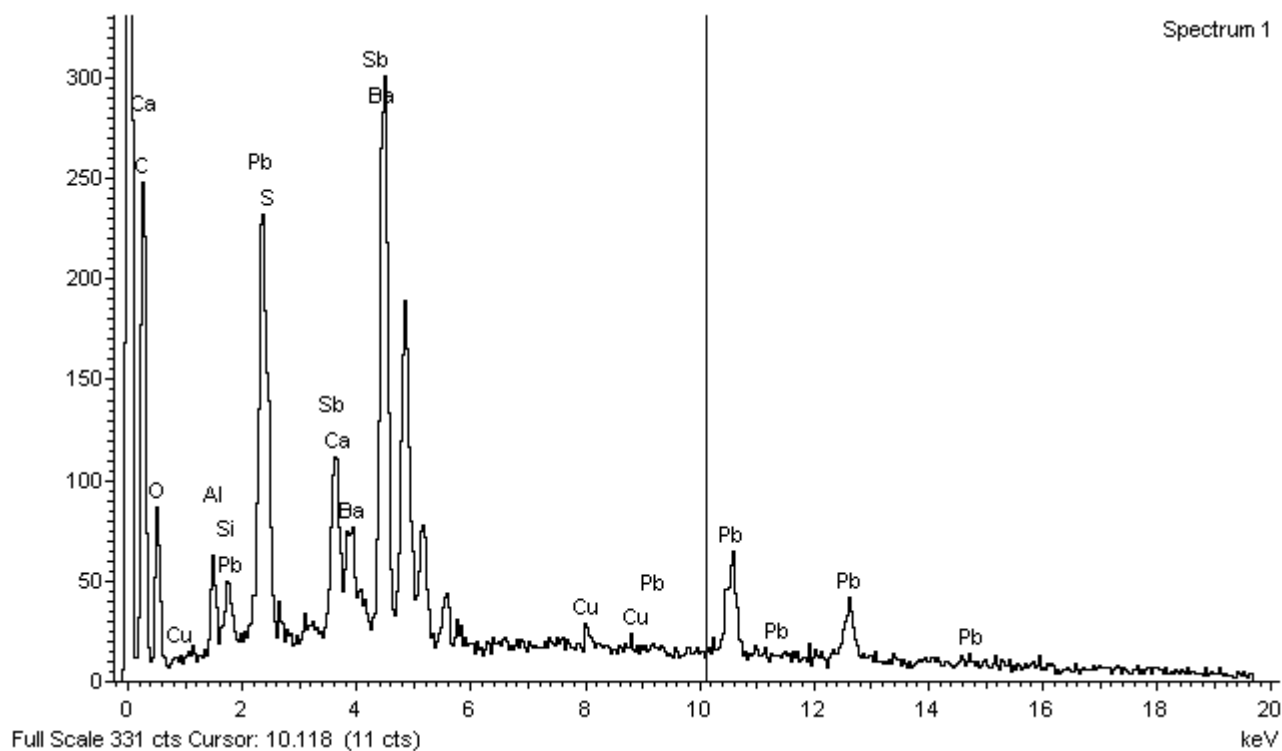


Amostra 9



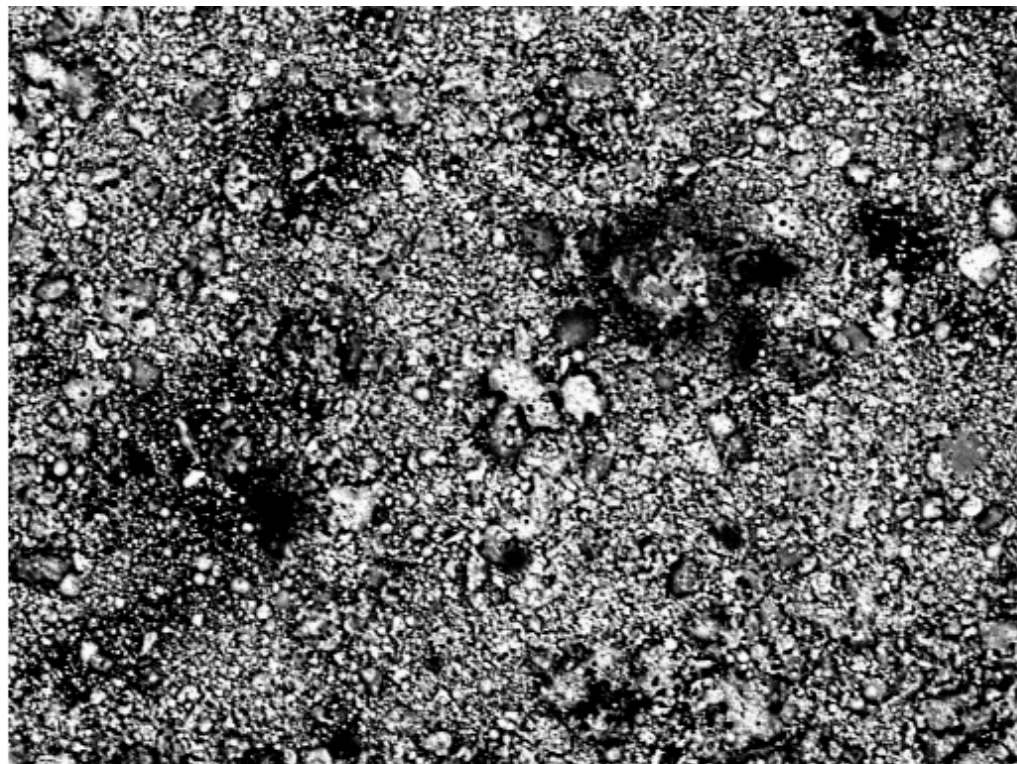
200µm

Electron Image 1



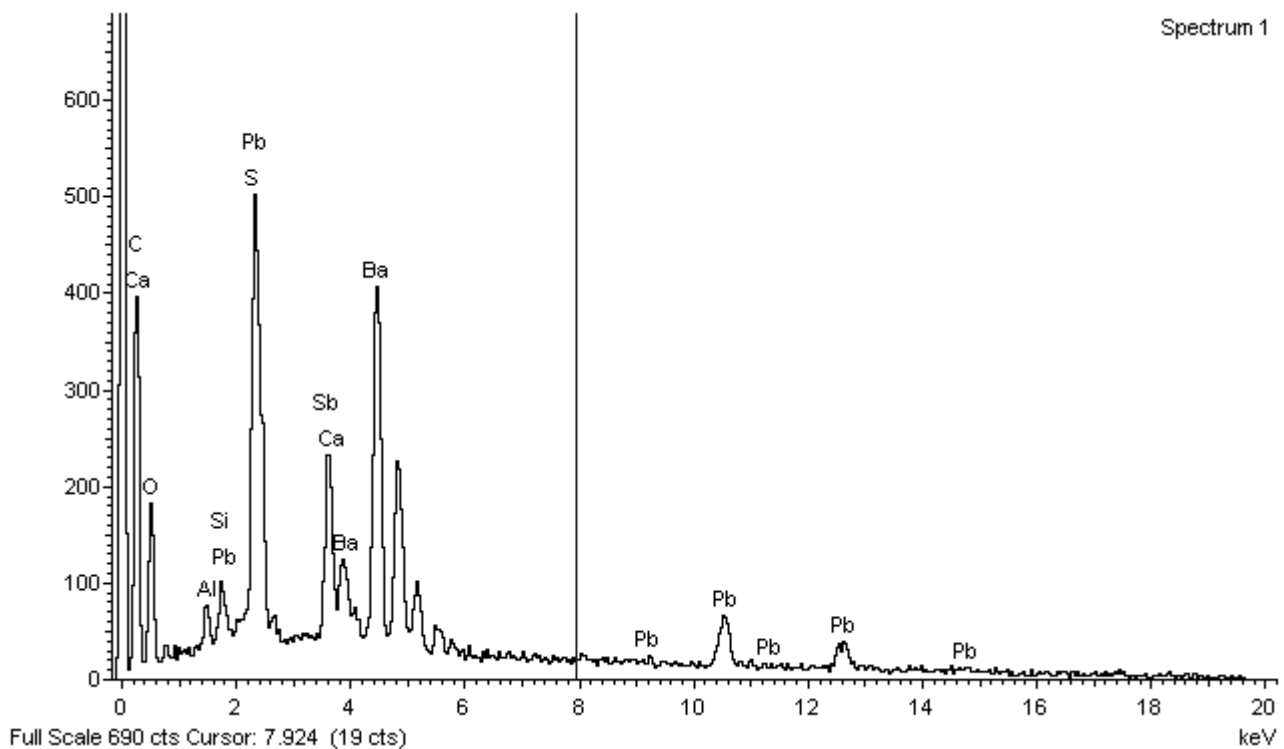
Spectrum 1

Amostra 9



200µm

Electron Image 1

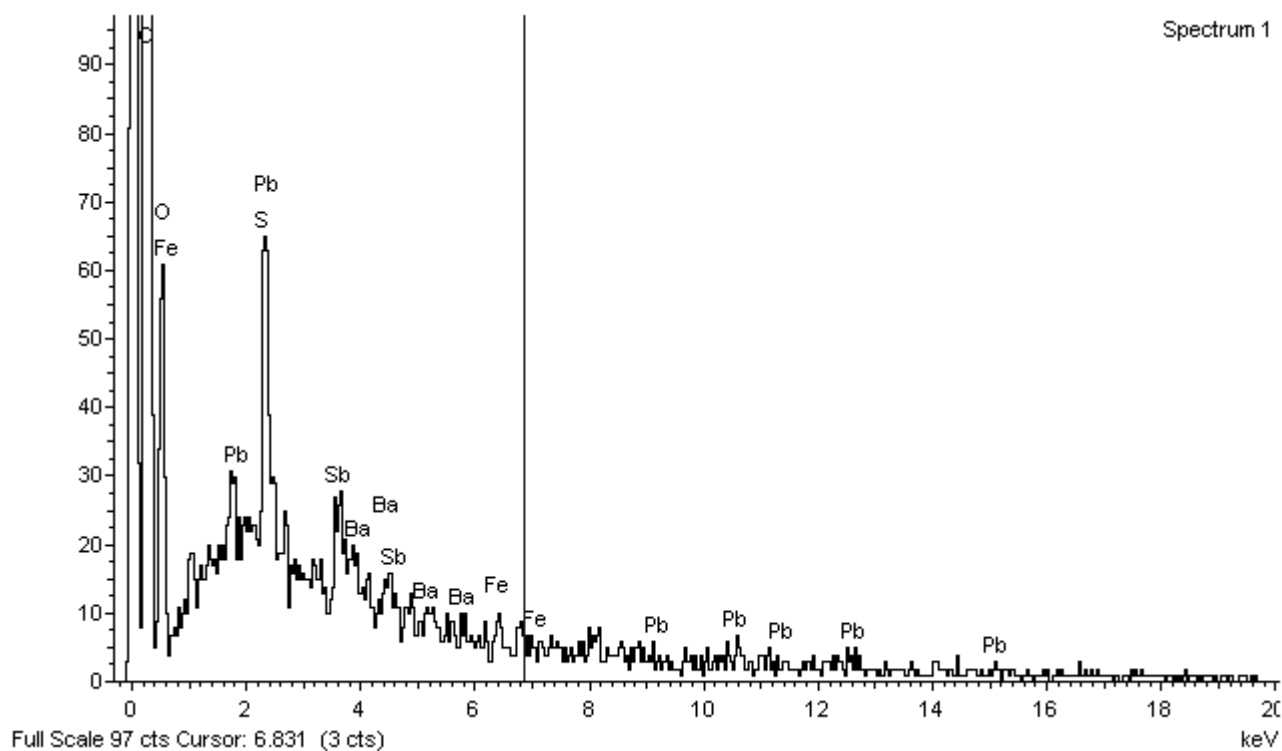


Amostra 10



400µm

Electron Image 1

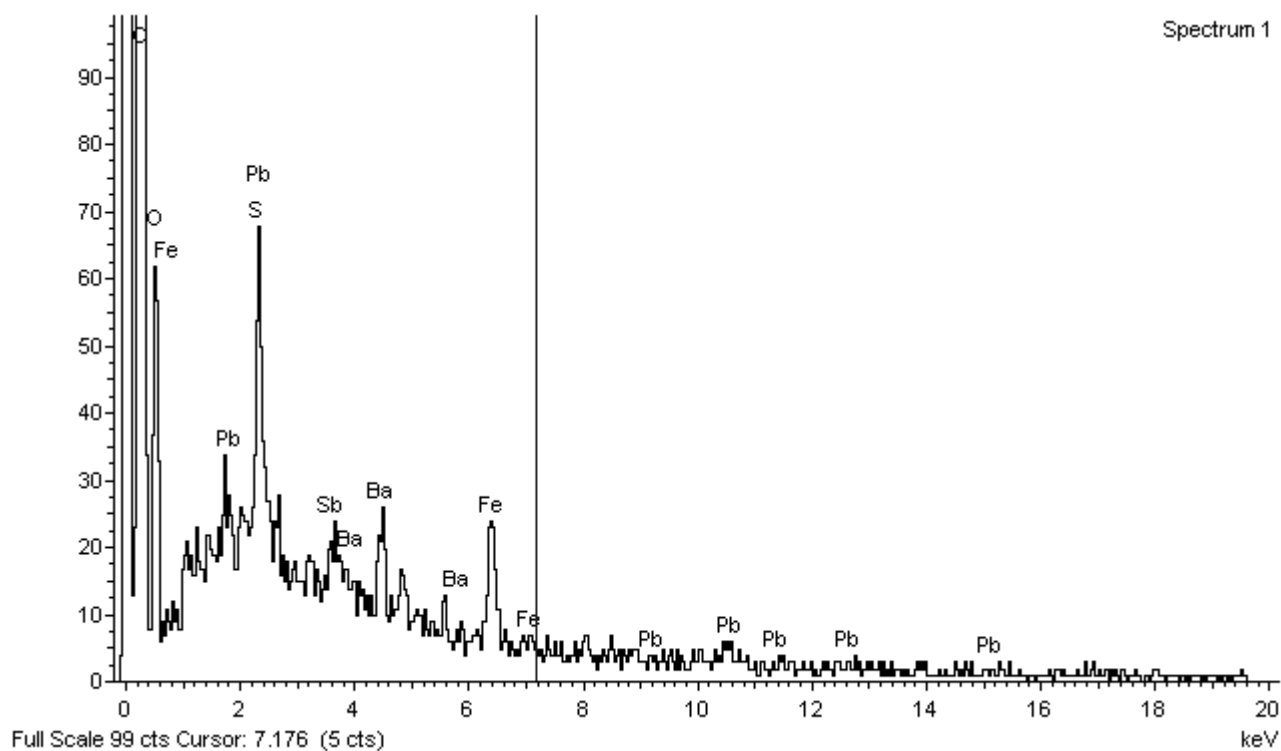


Amostra 10



400µm

Electron Image 1

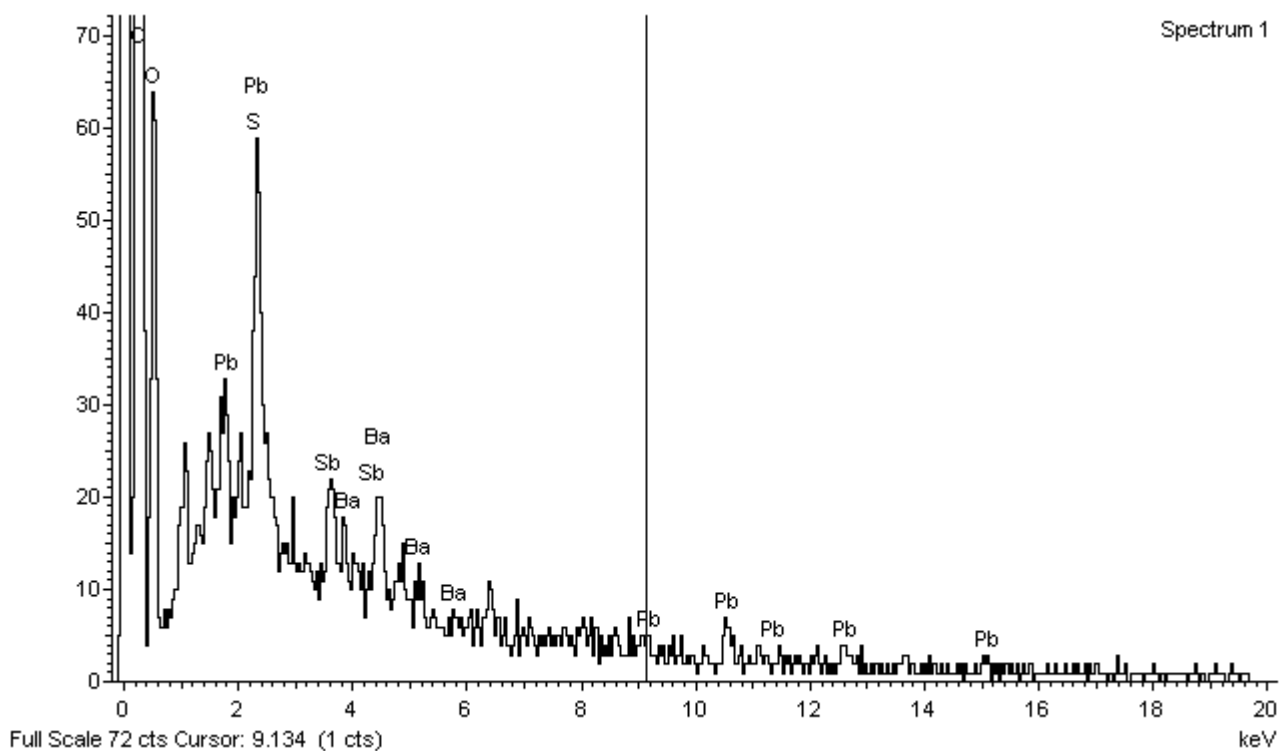


Amostra 10



400µm

Electron Image 1

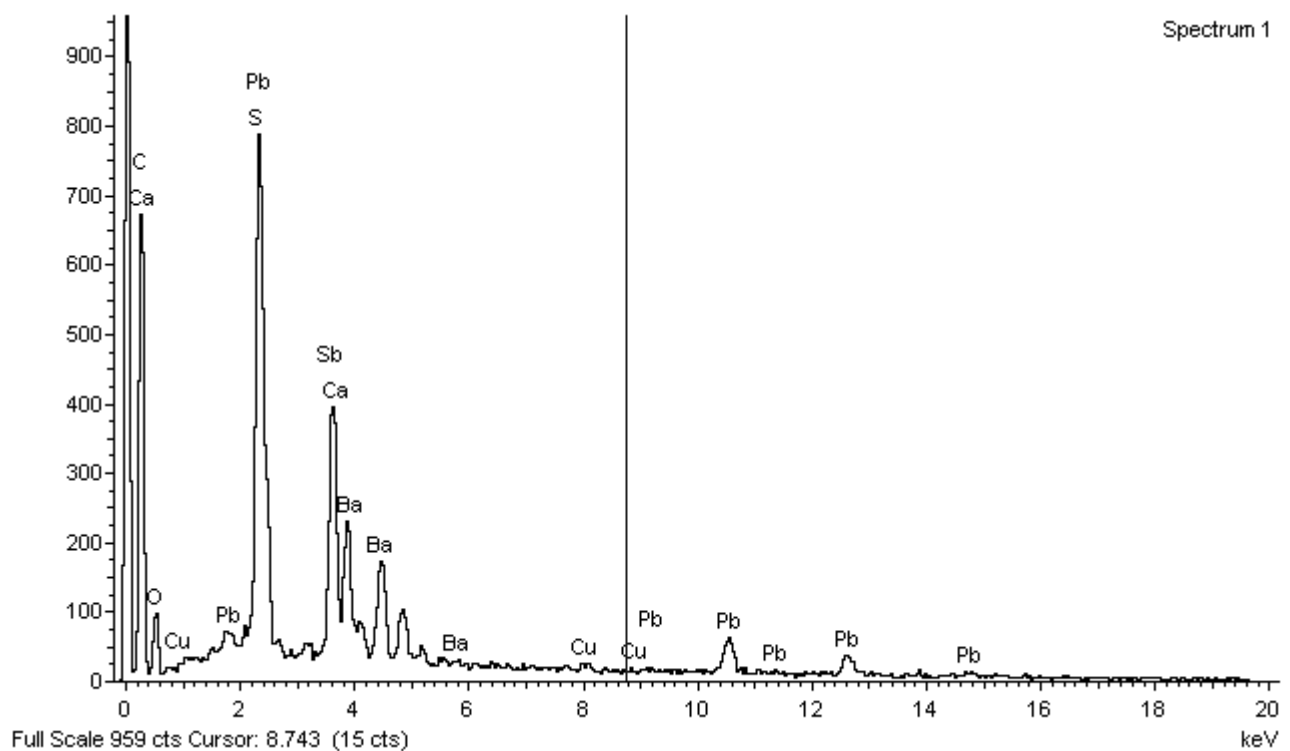


Amostra 10

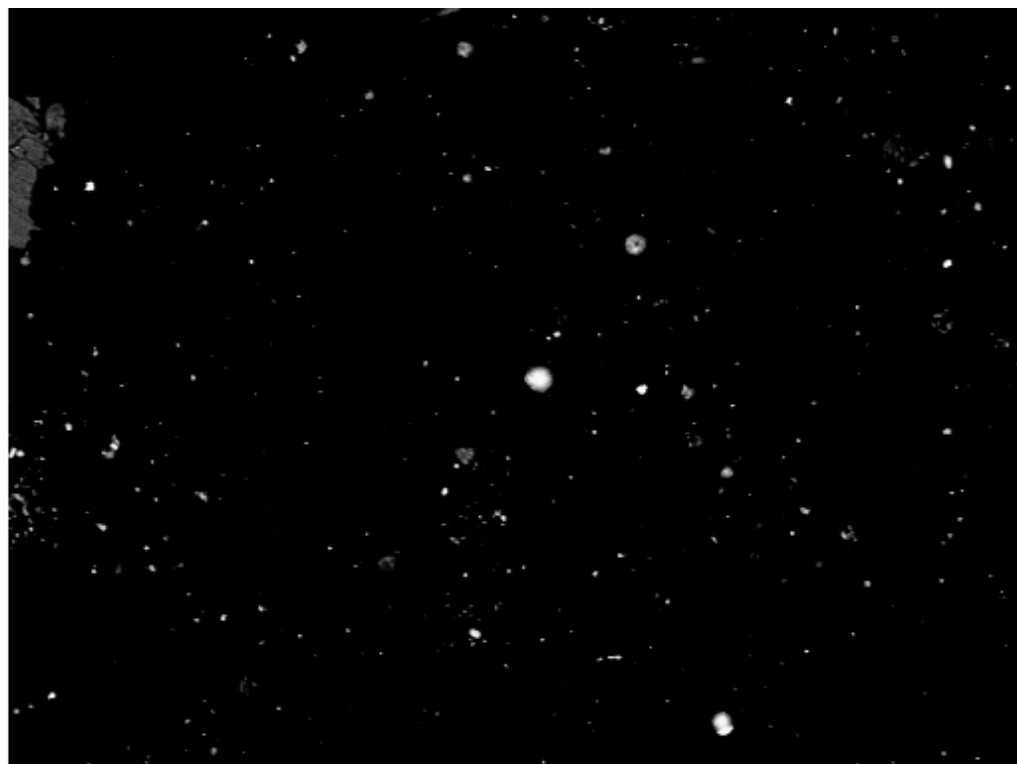


200µm

Electron Image 1

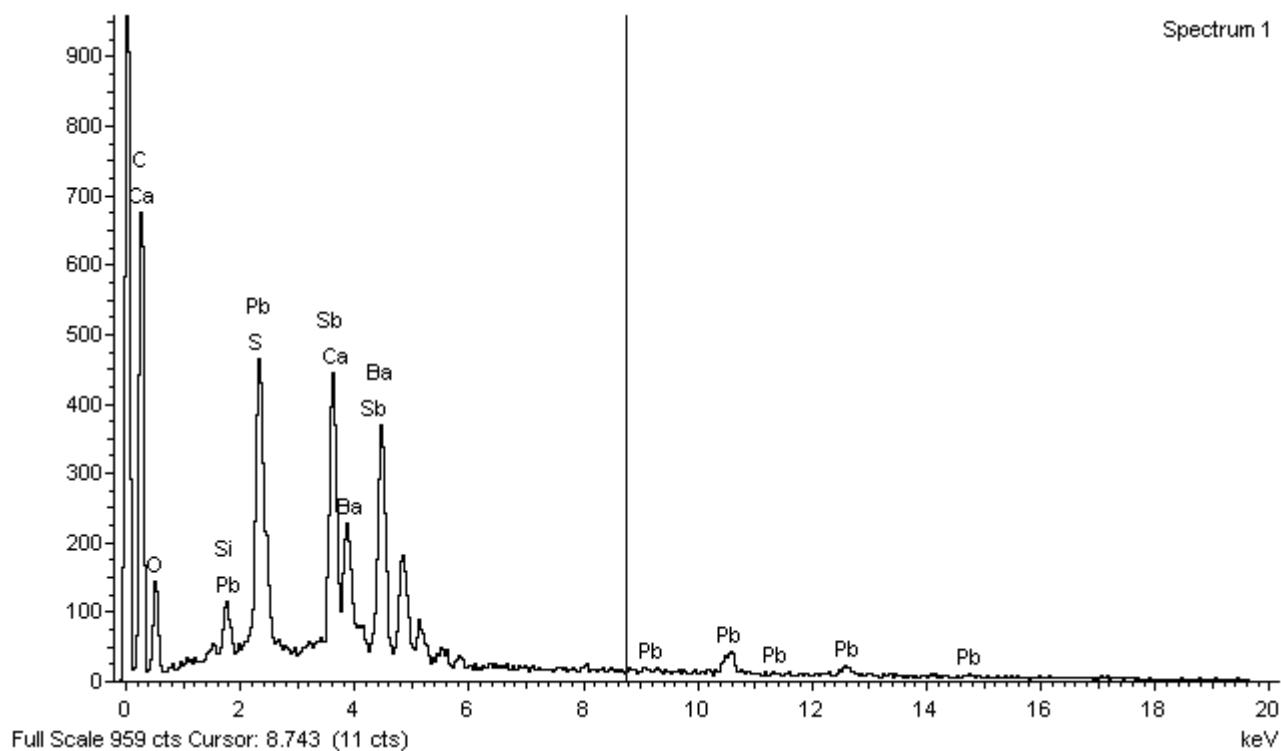


Amostra 10



200µm

Electron Image 1



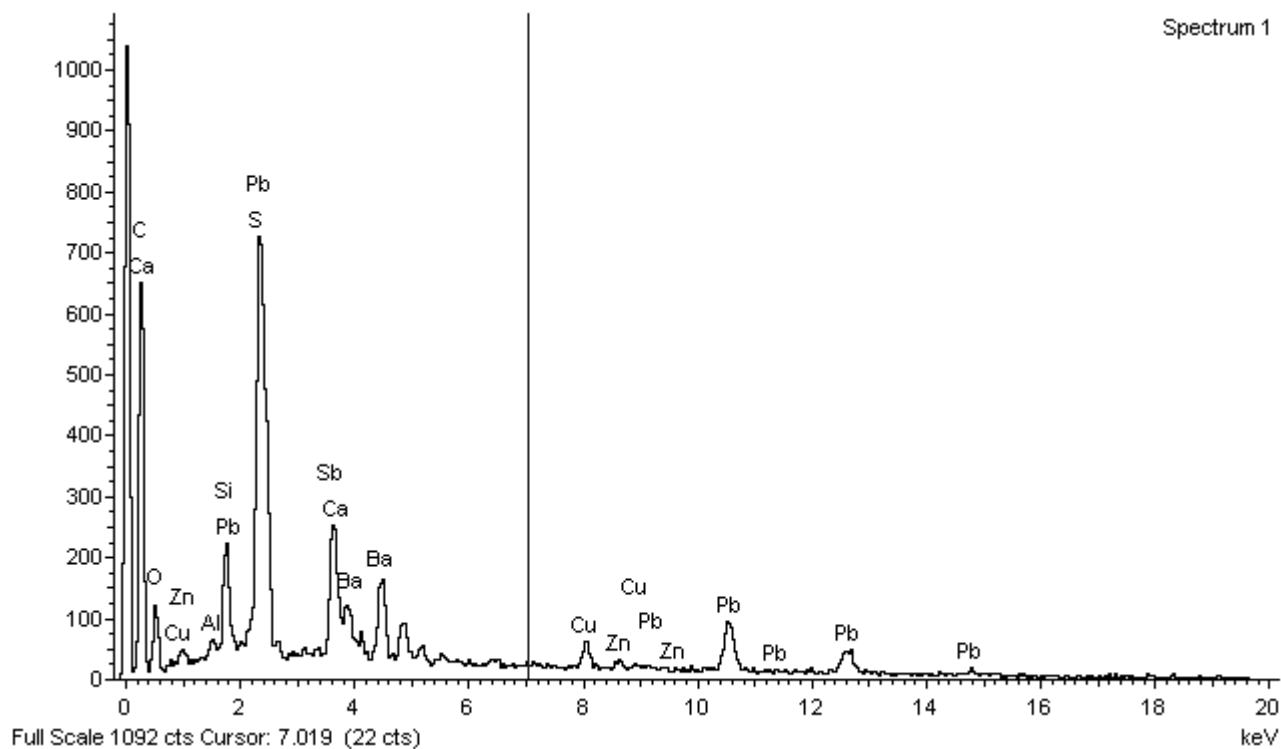
Amostra 10



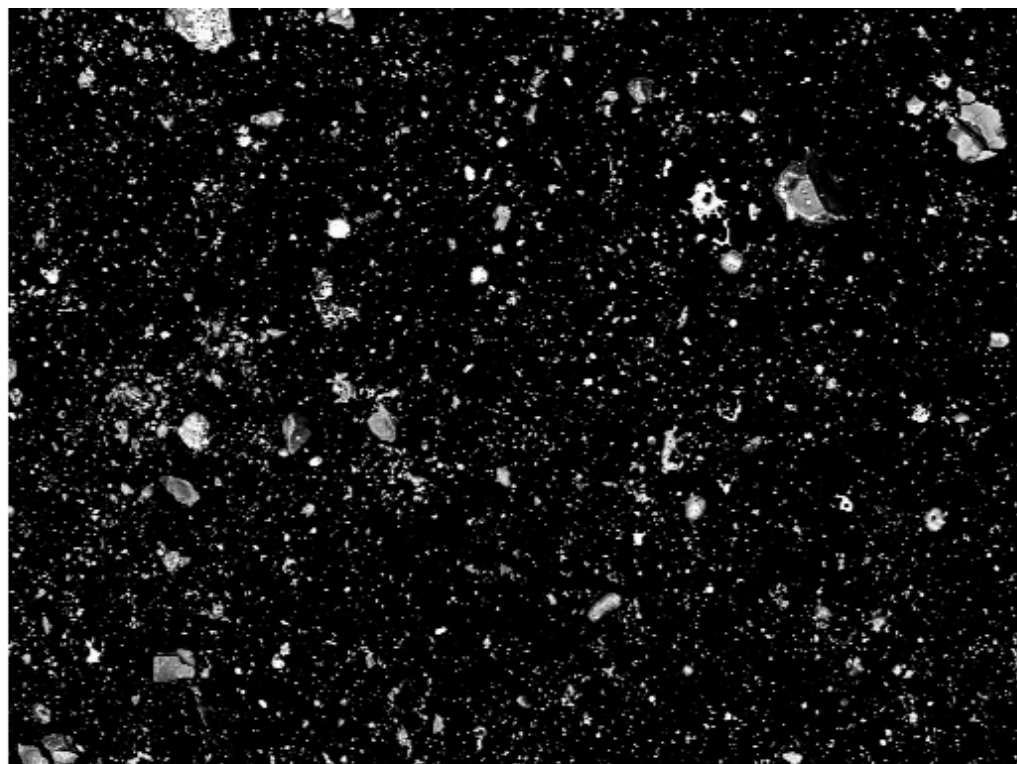
200µm

Electron Image 1

Spectrum 1

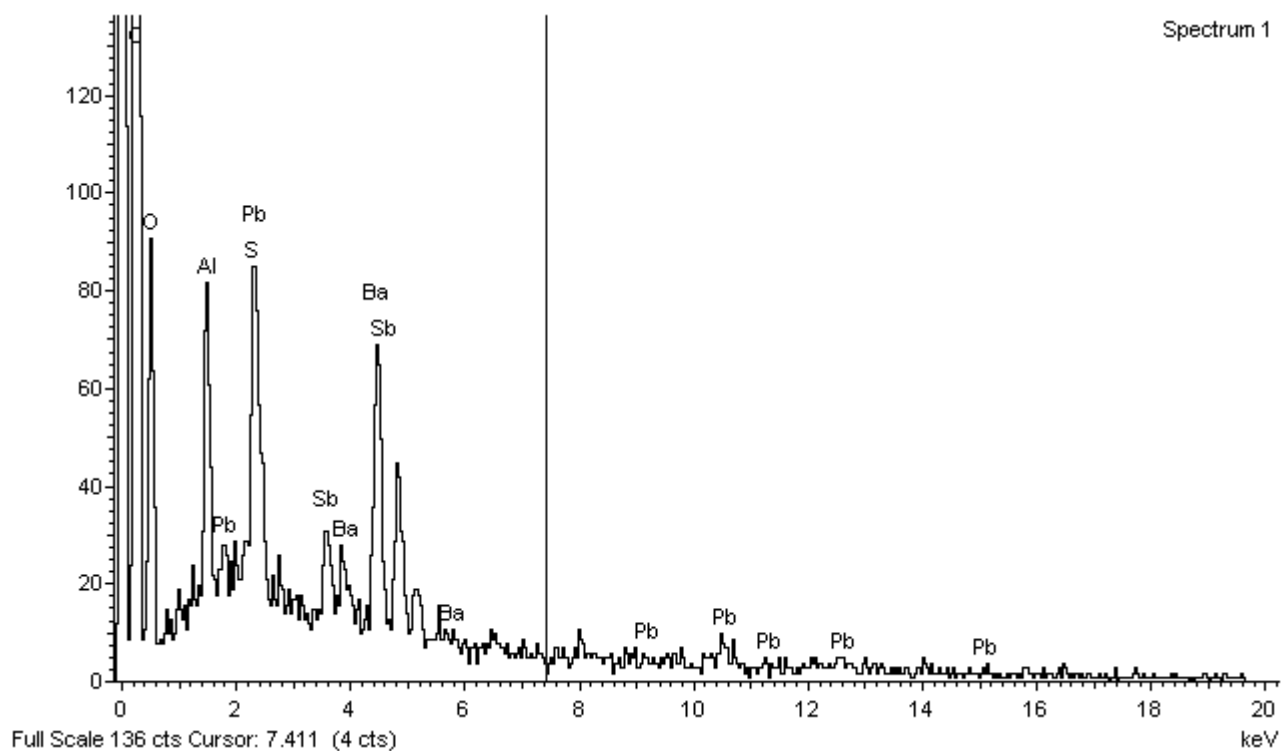


Amostra 11



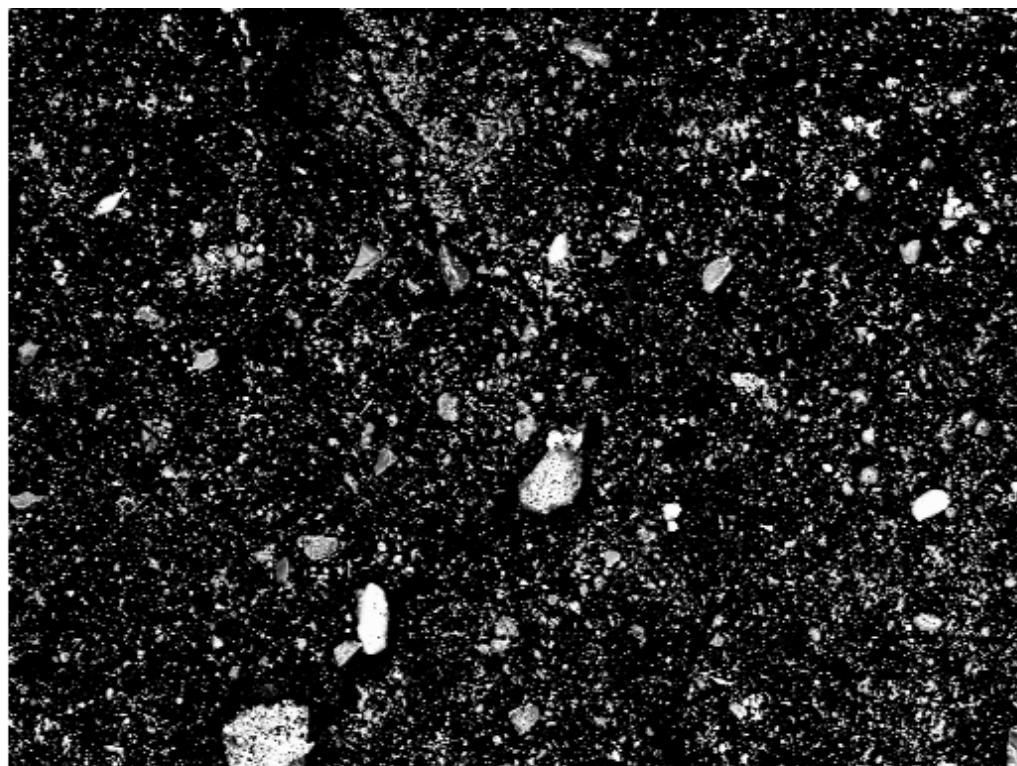
400µm

Electron Image 1



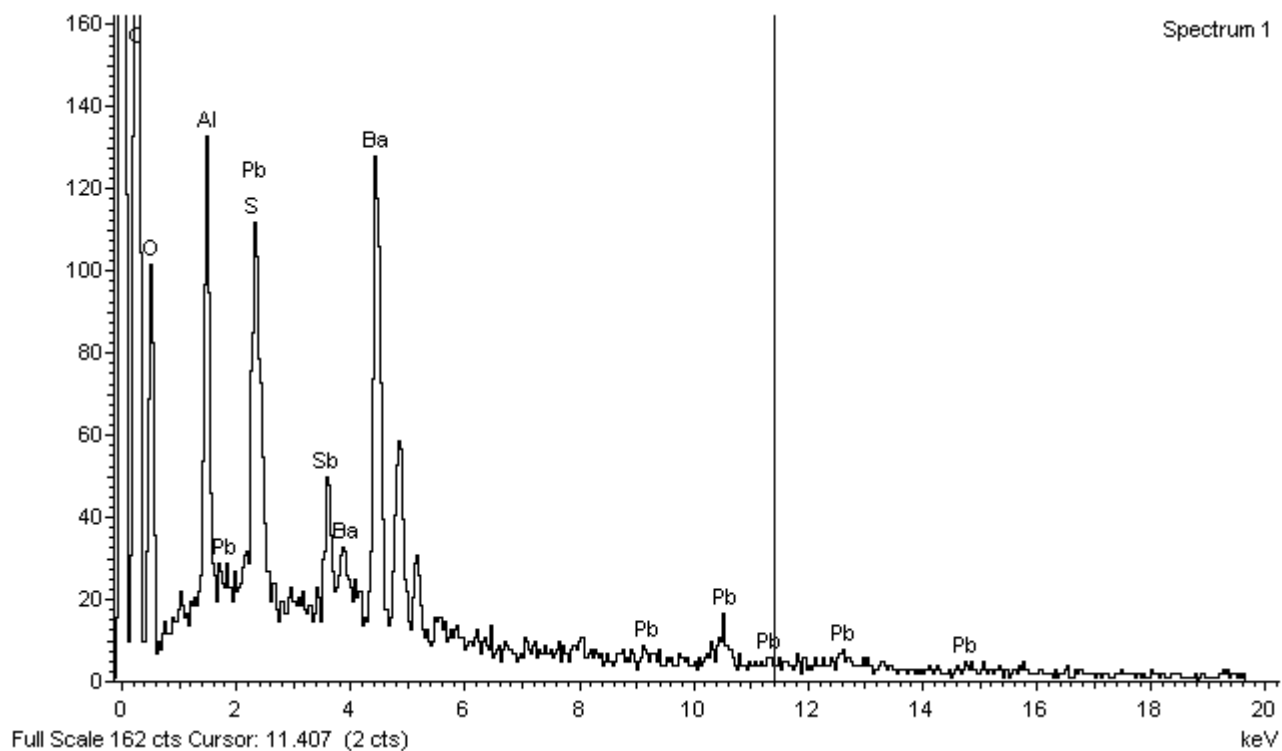
Spectrum 1

Amostra 11

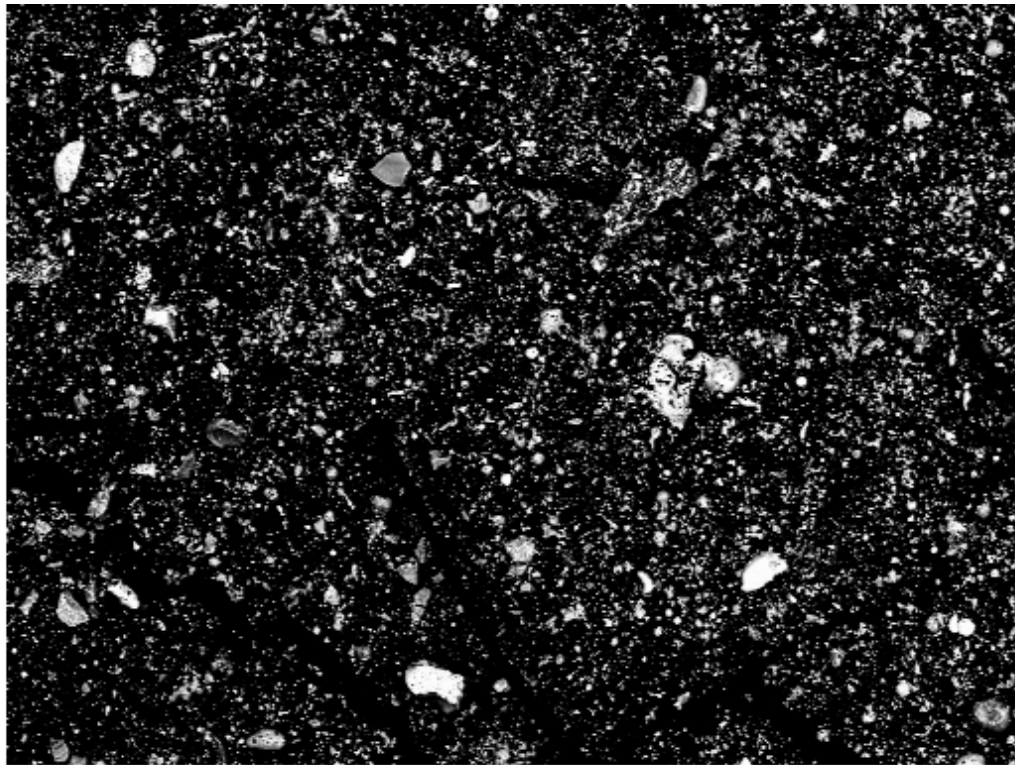


400µm

Electron Image 1

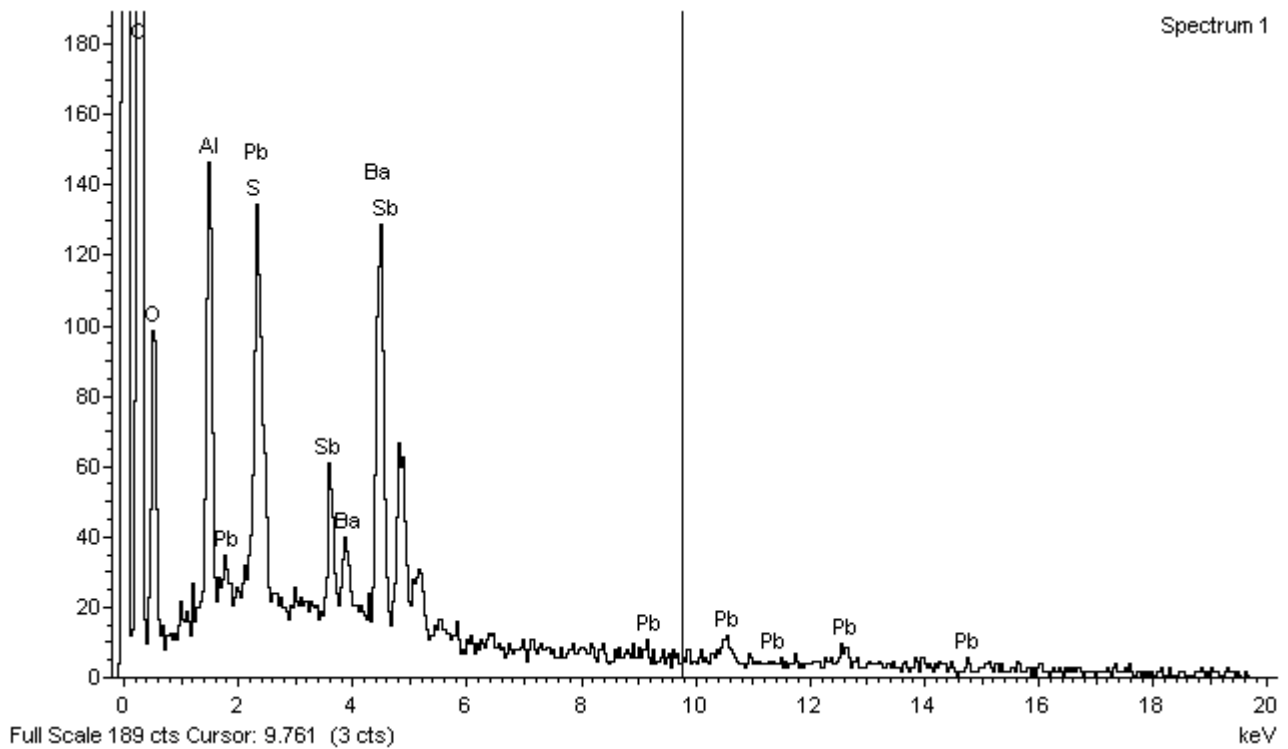


Amostra 11

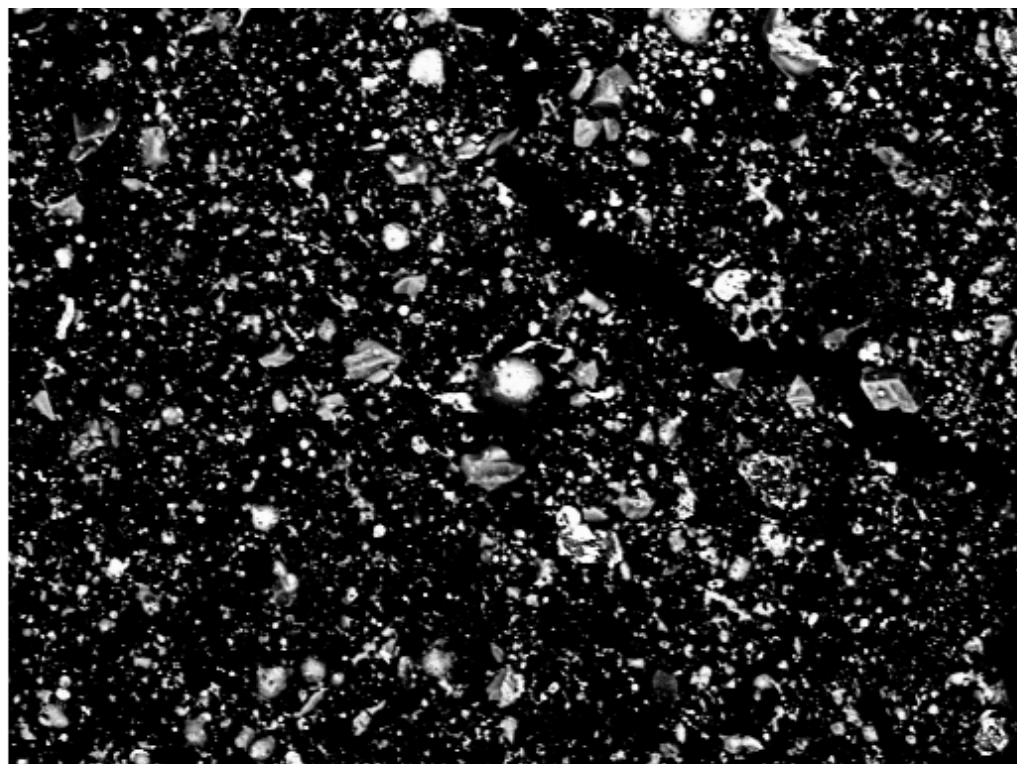


400µm

Electron Image 1

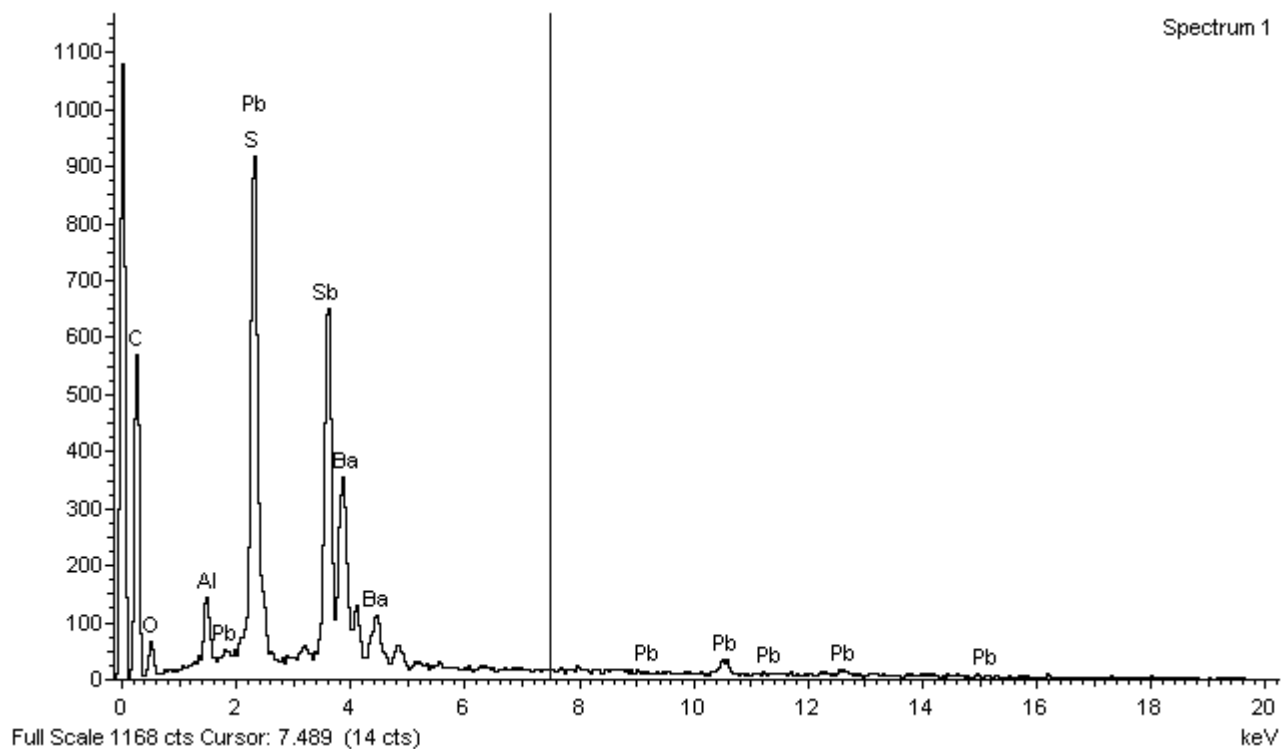


Amostra 11

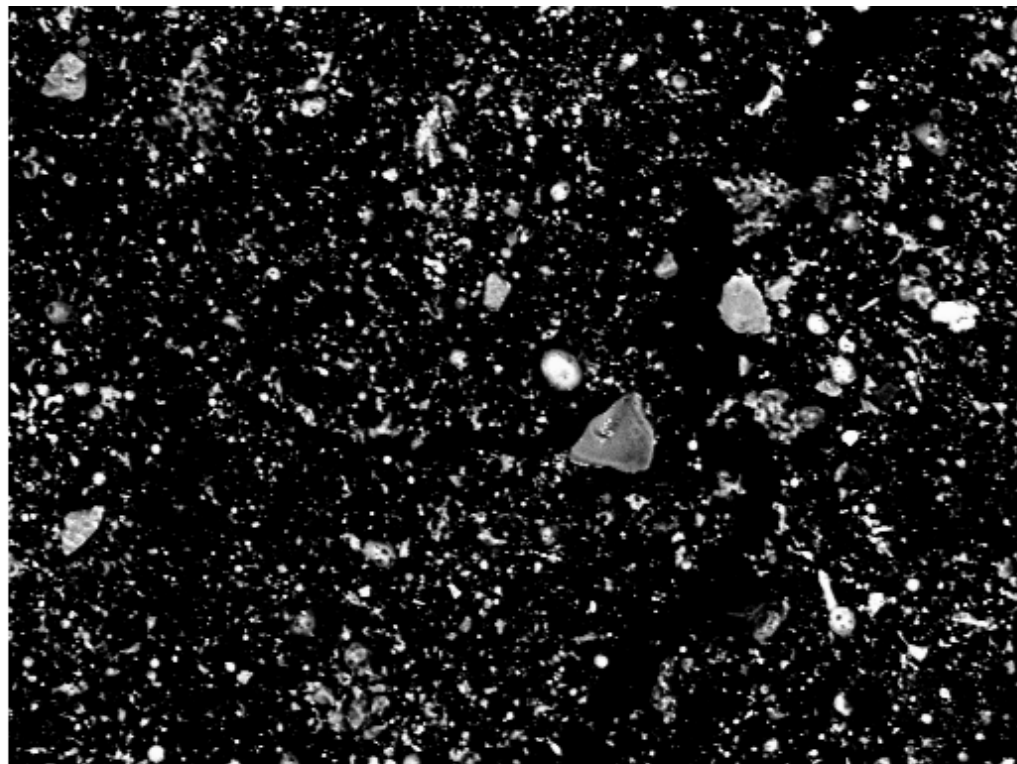


200µm

Electron Image 1

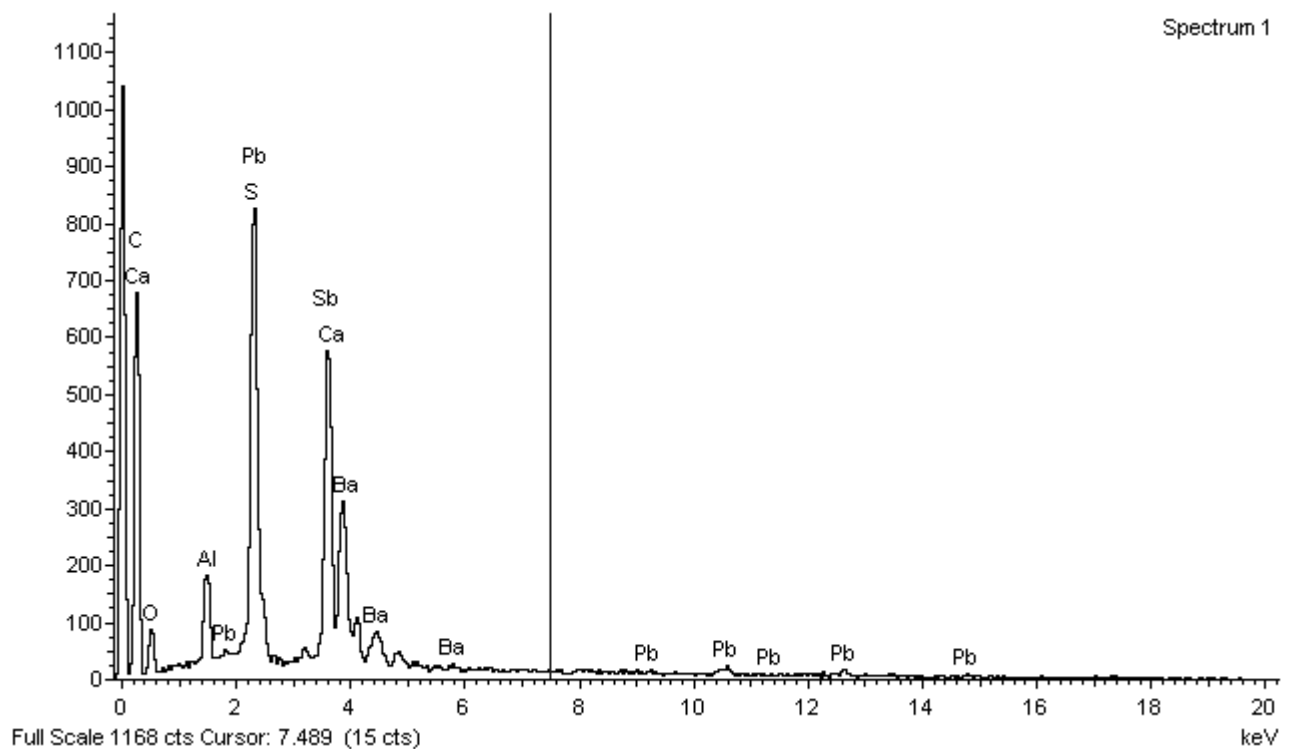


Amostra 11

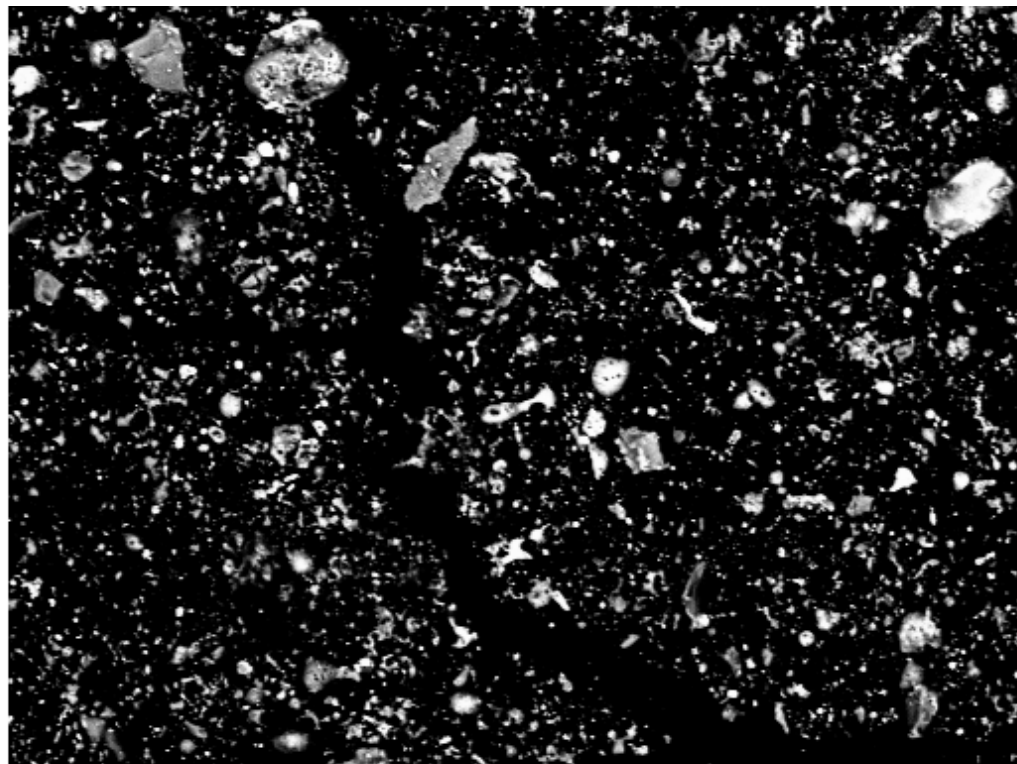


200µm

Electron Image 1

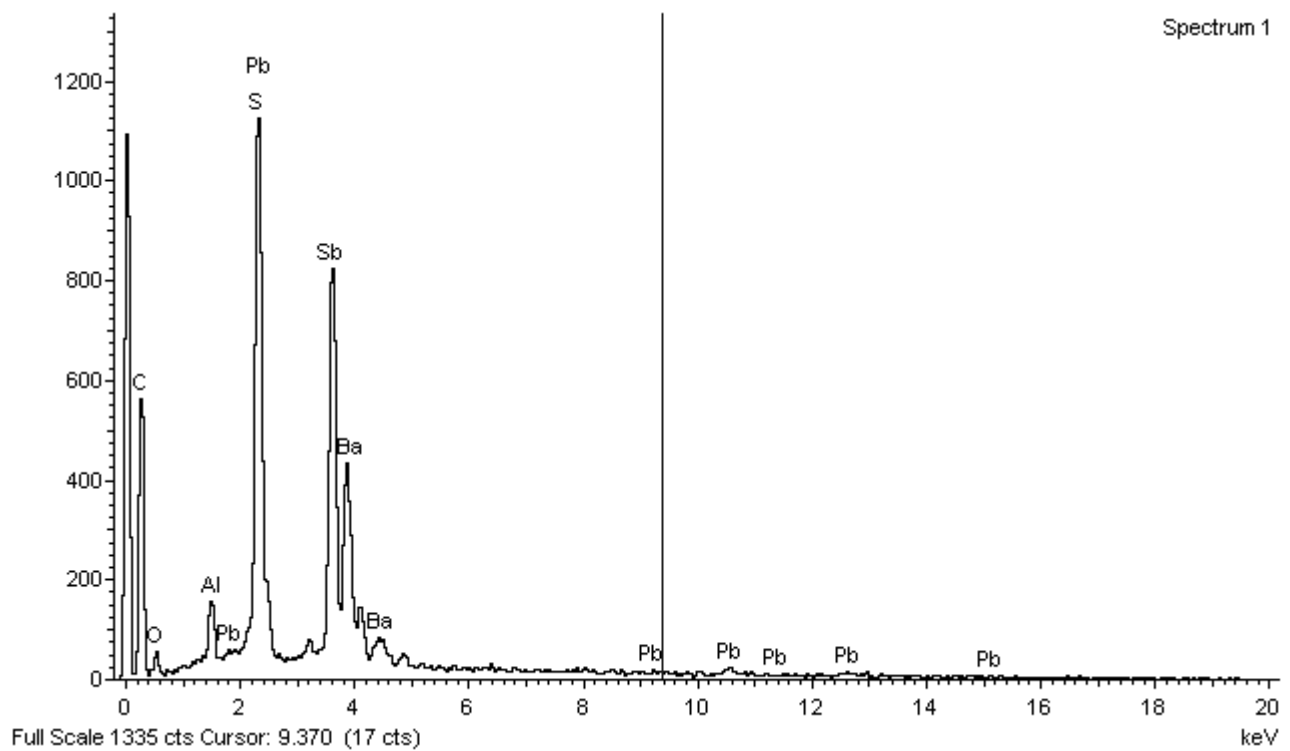


Amostra 11

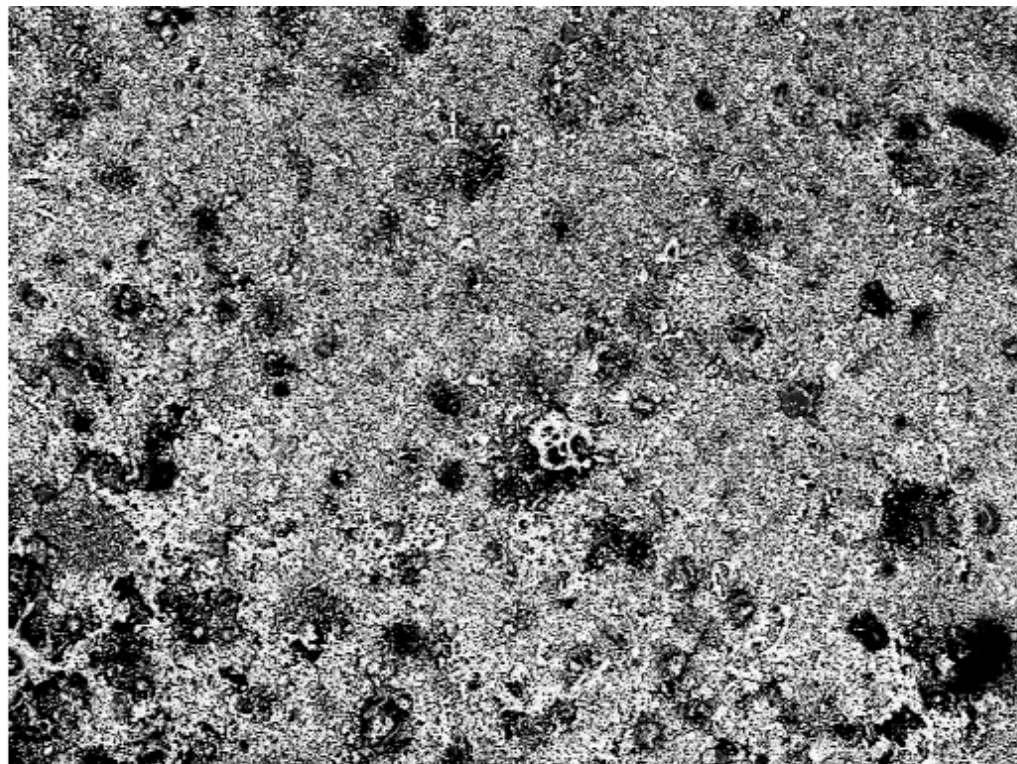


200µm

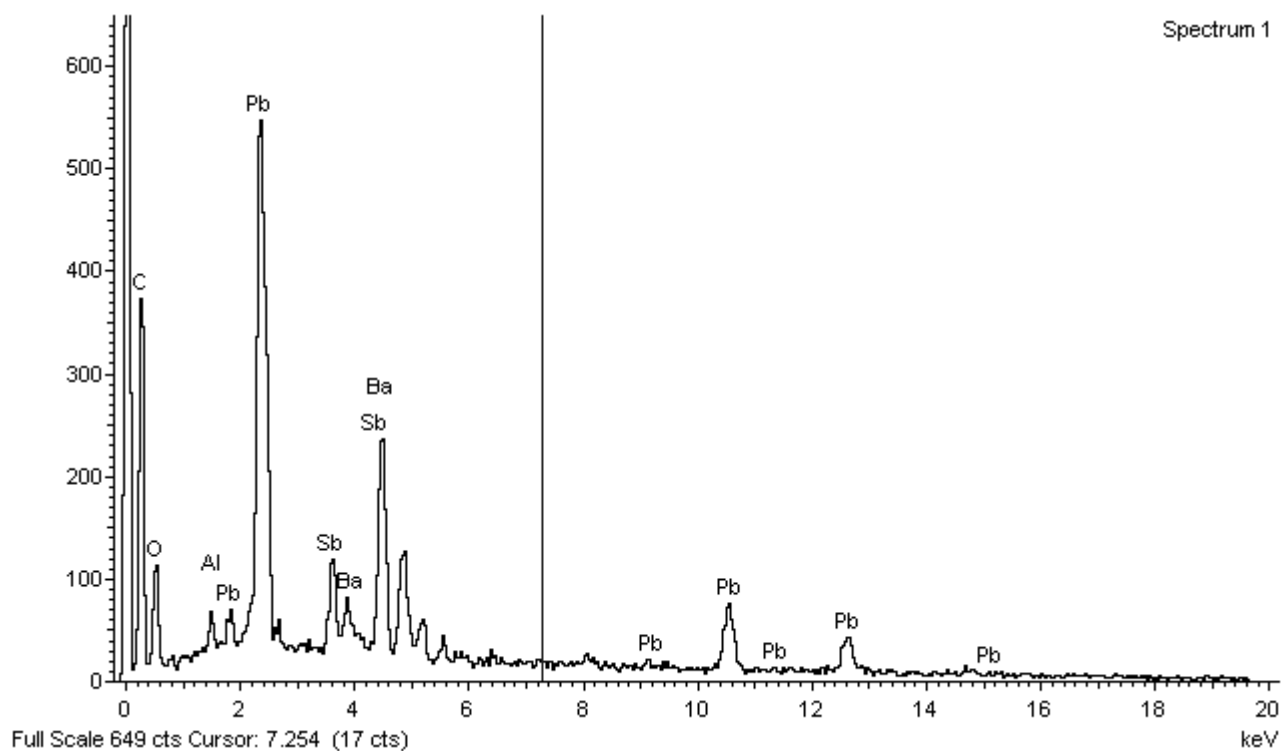
Electron Image 1



Amostra 12

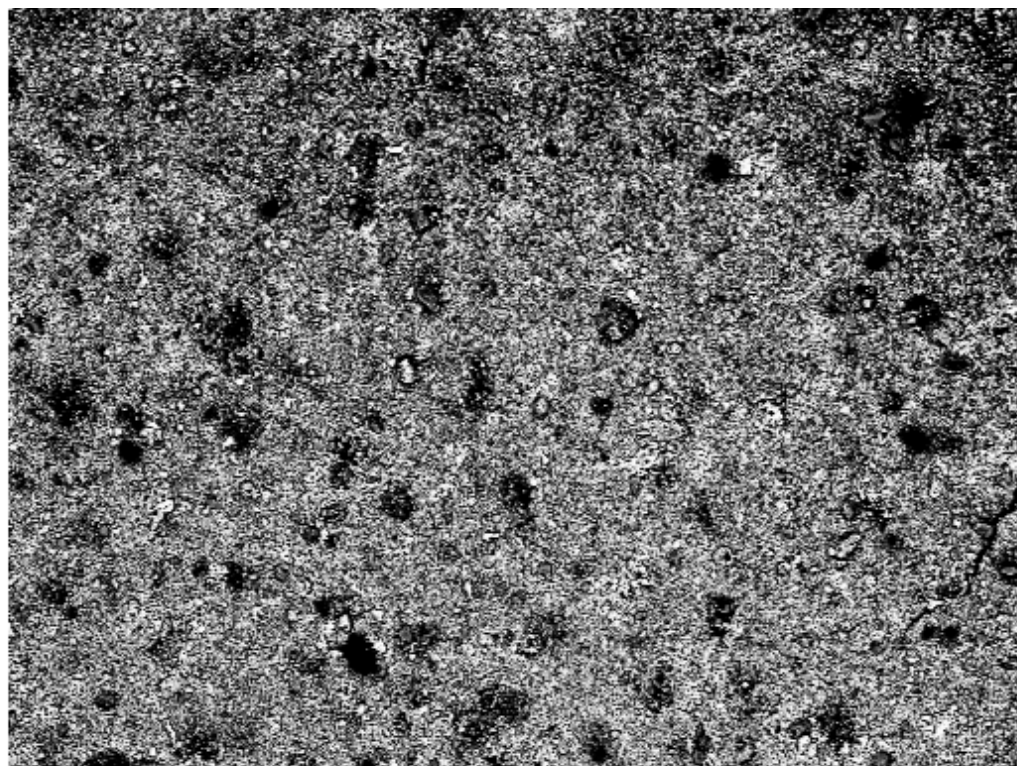


Electron Image 1



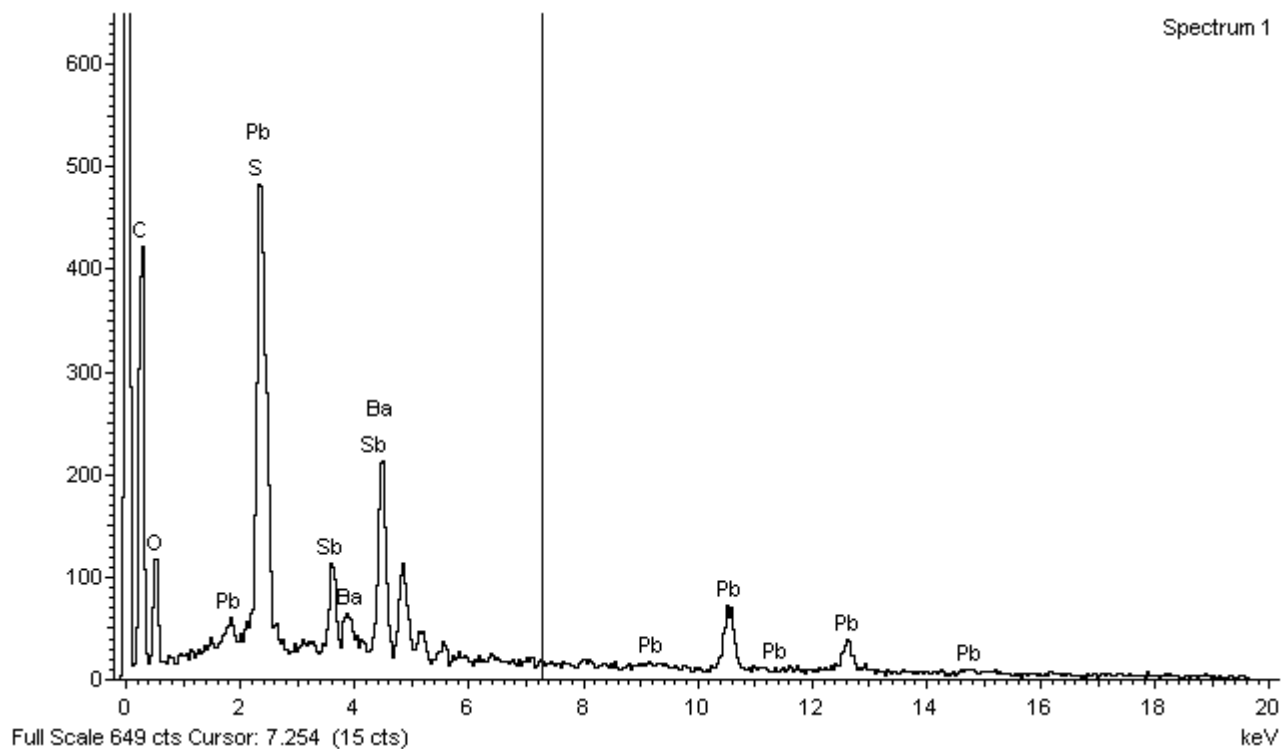
Spectrum 1

Amostra 12

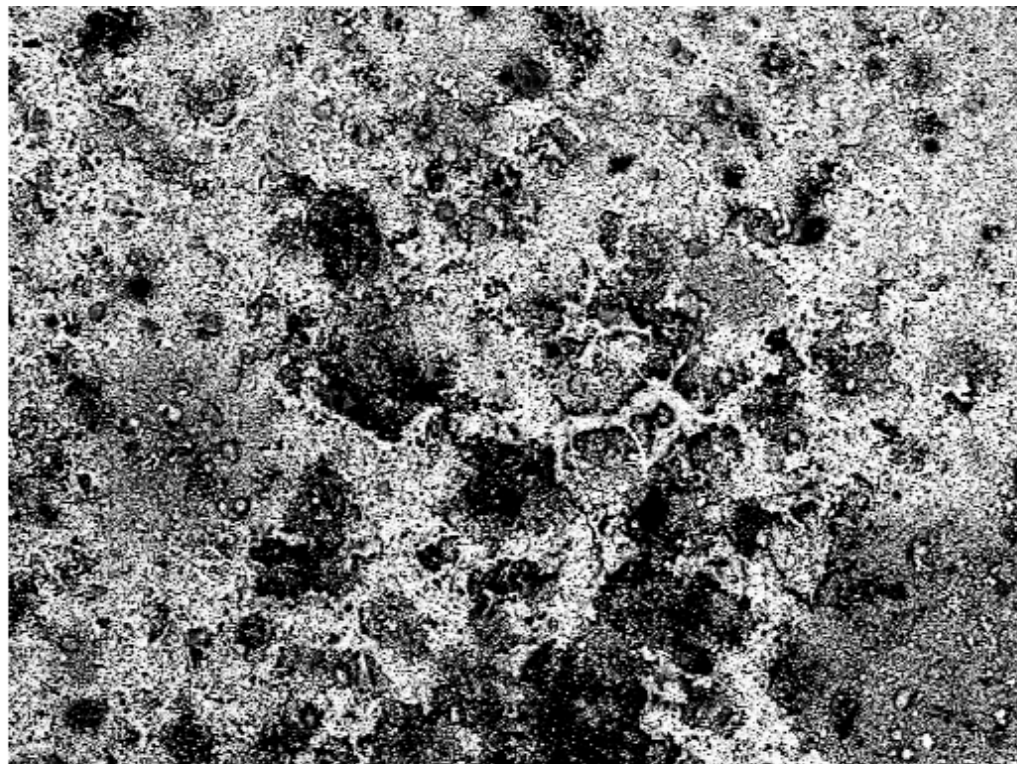


400µm

Electron Image 1

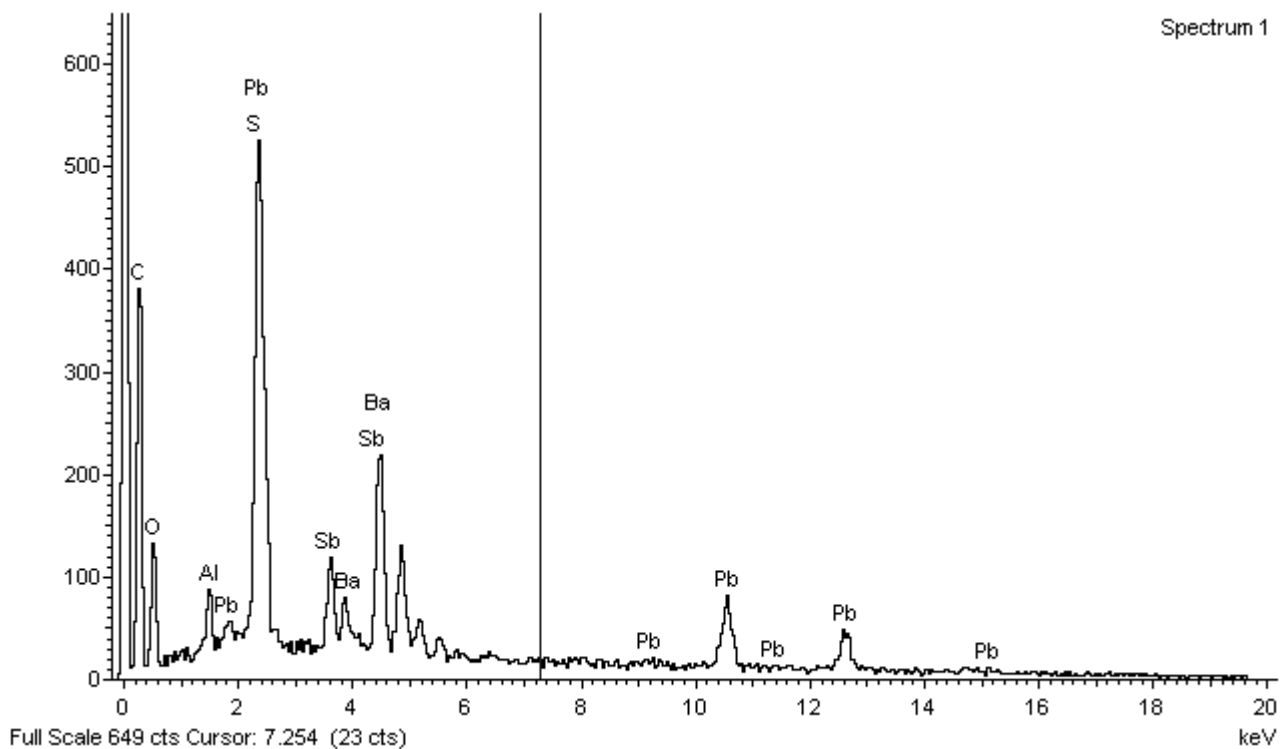


Amostra 12

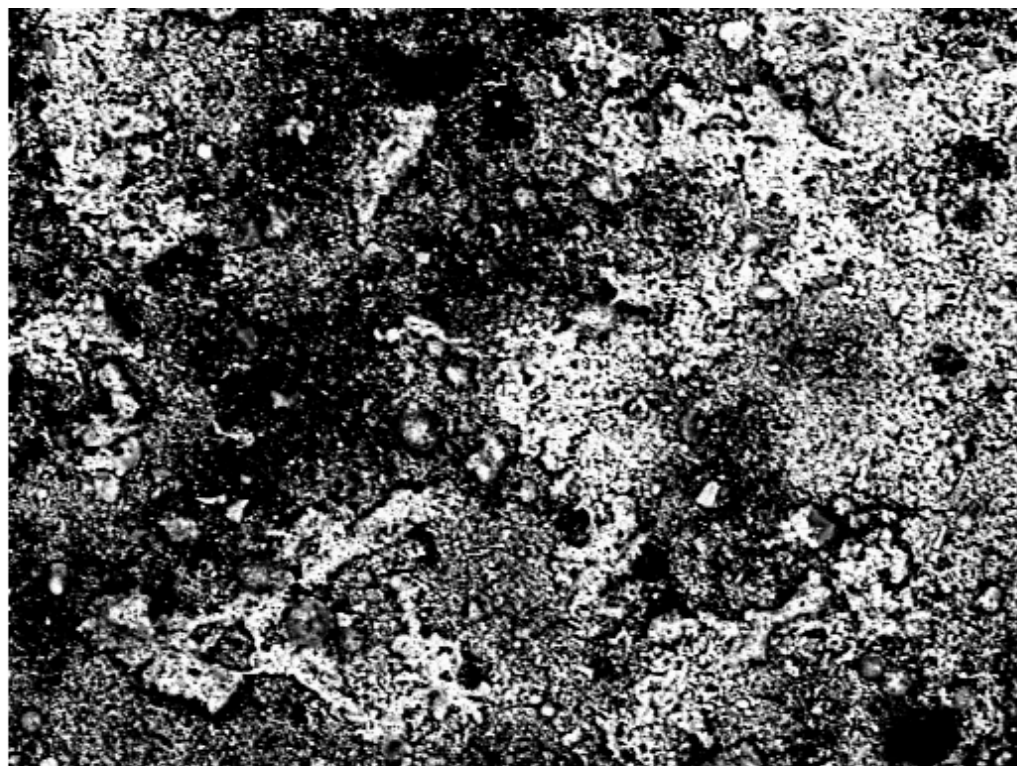


400µm

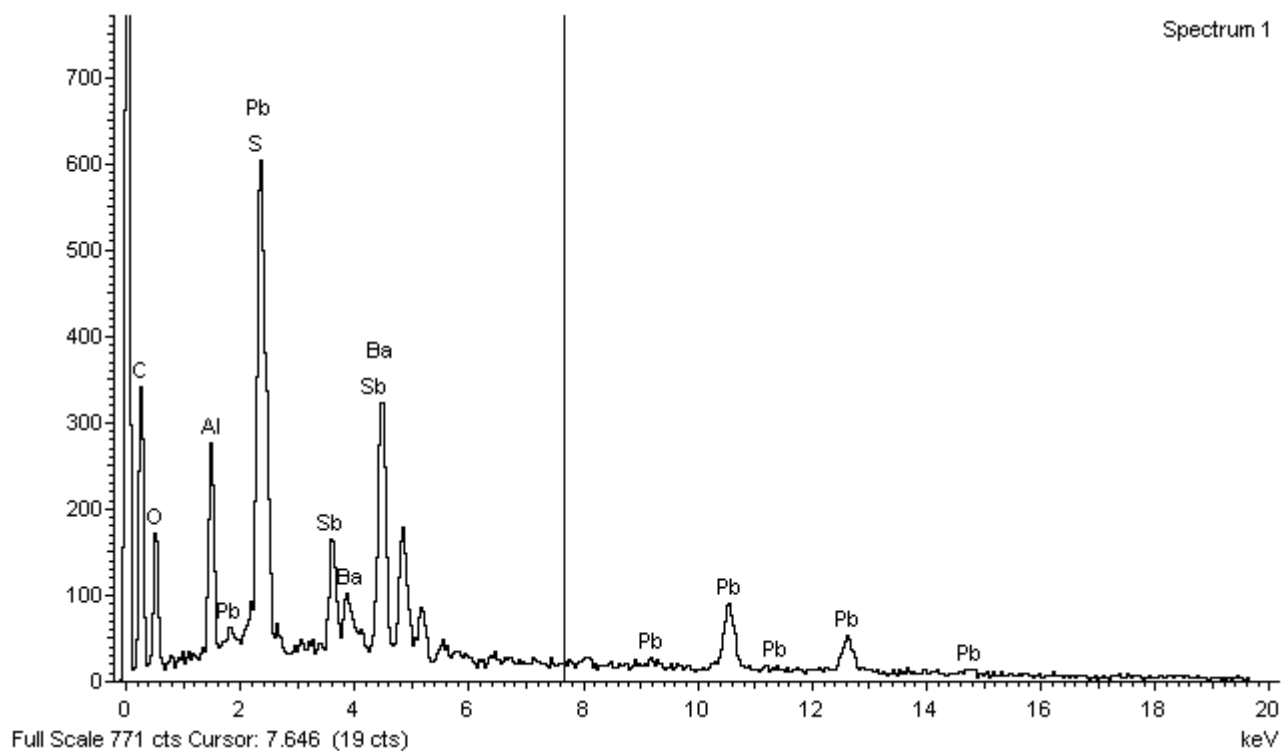
Electron Image 1



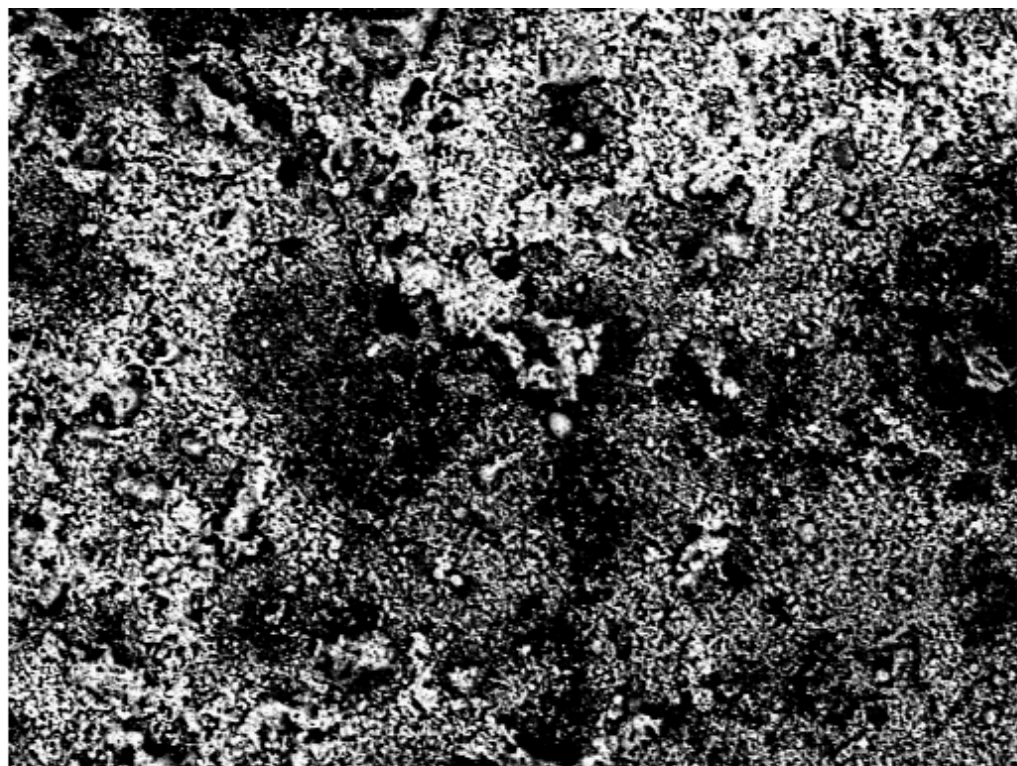
Amostra 12



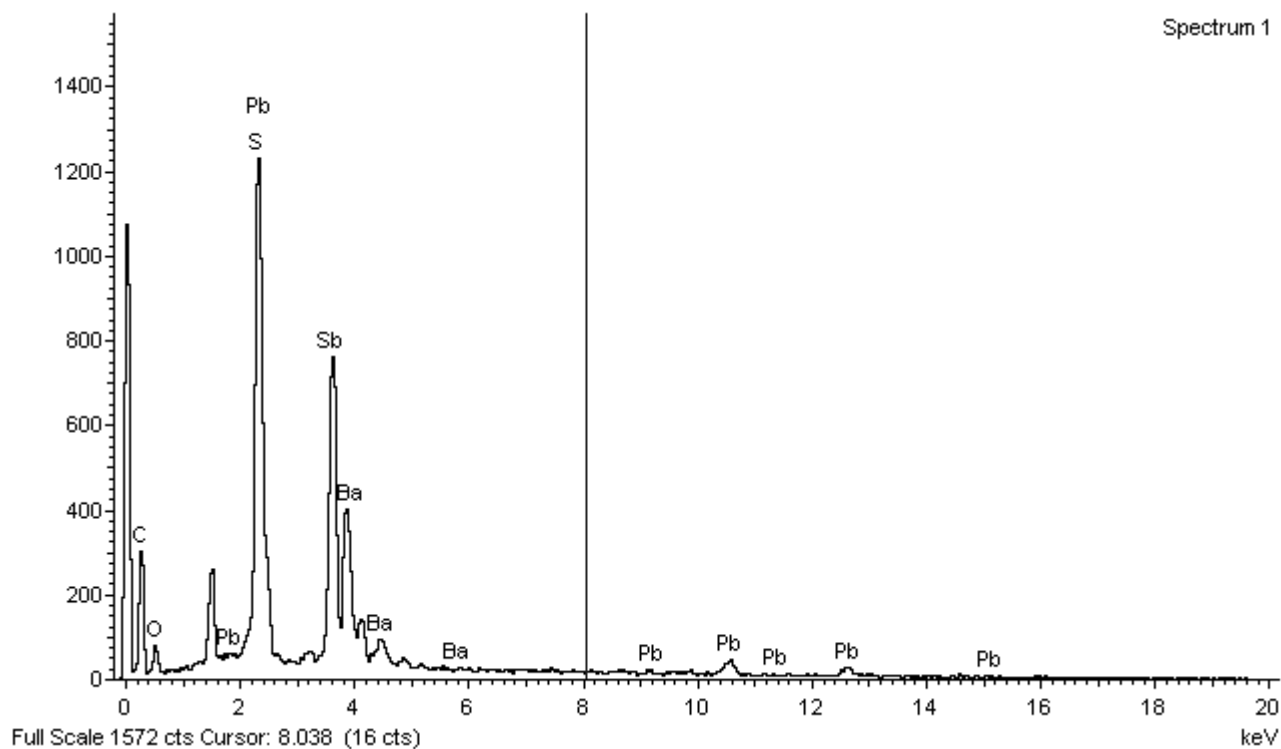
Electron Image 1



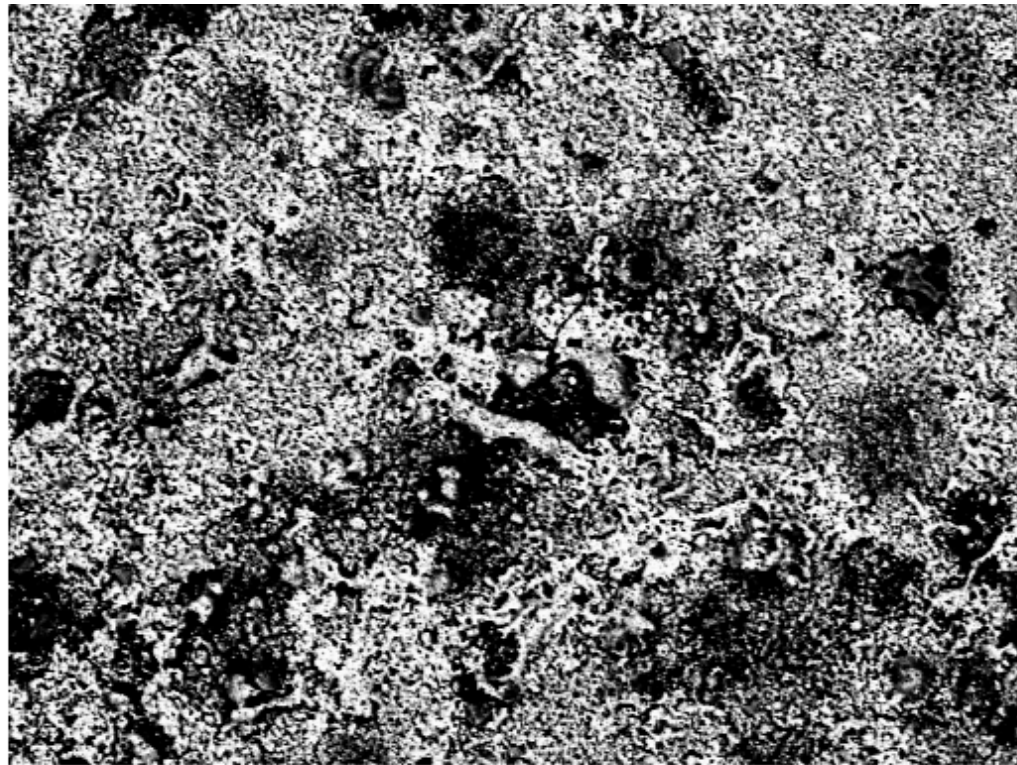
Amostra 12



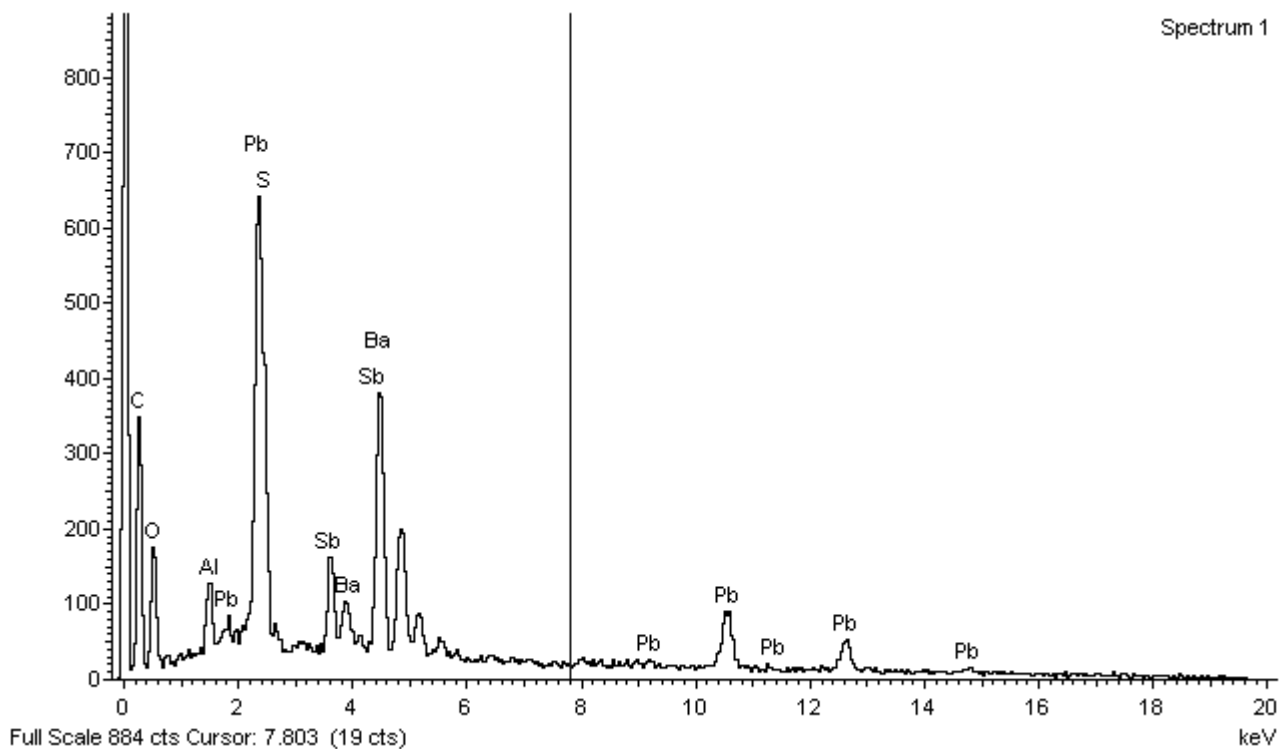
Electron Image 1



Amostra 12

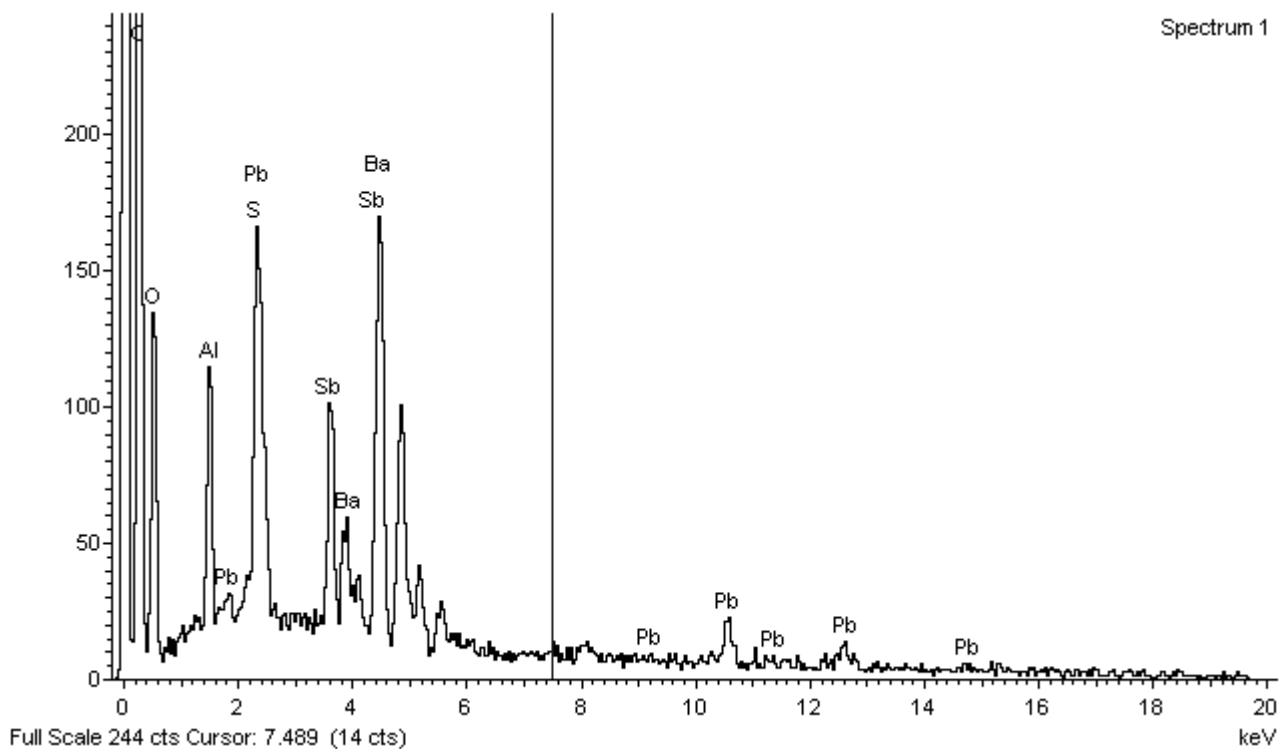
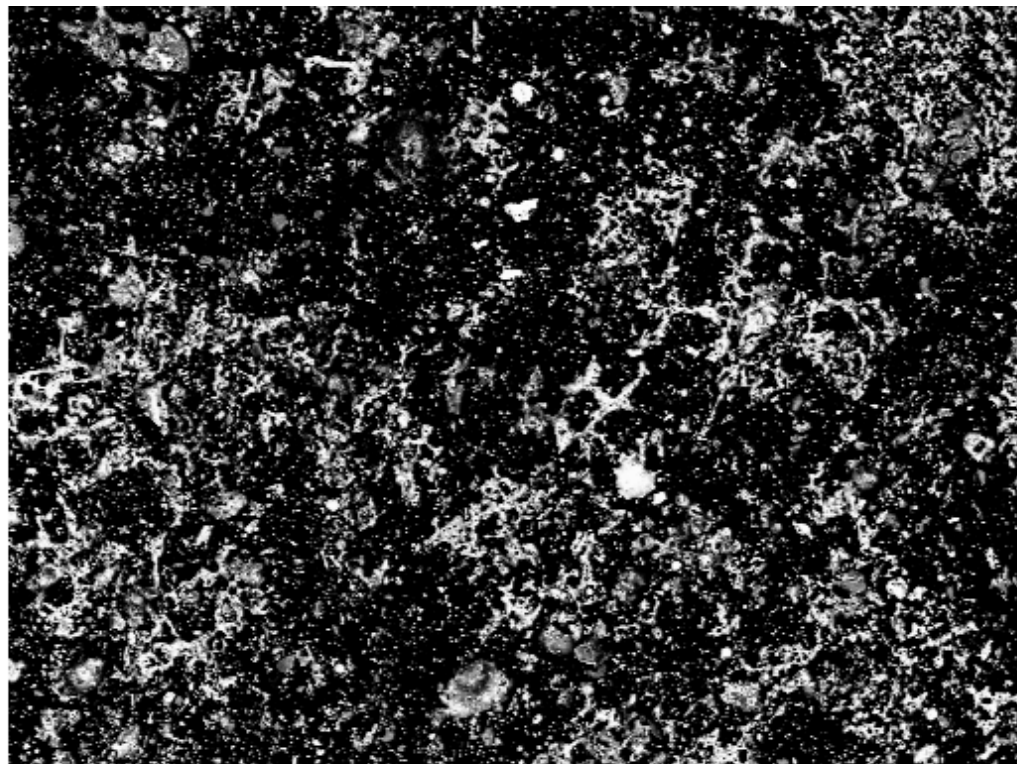


Electron Image 1

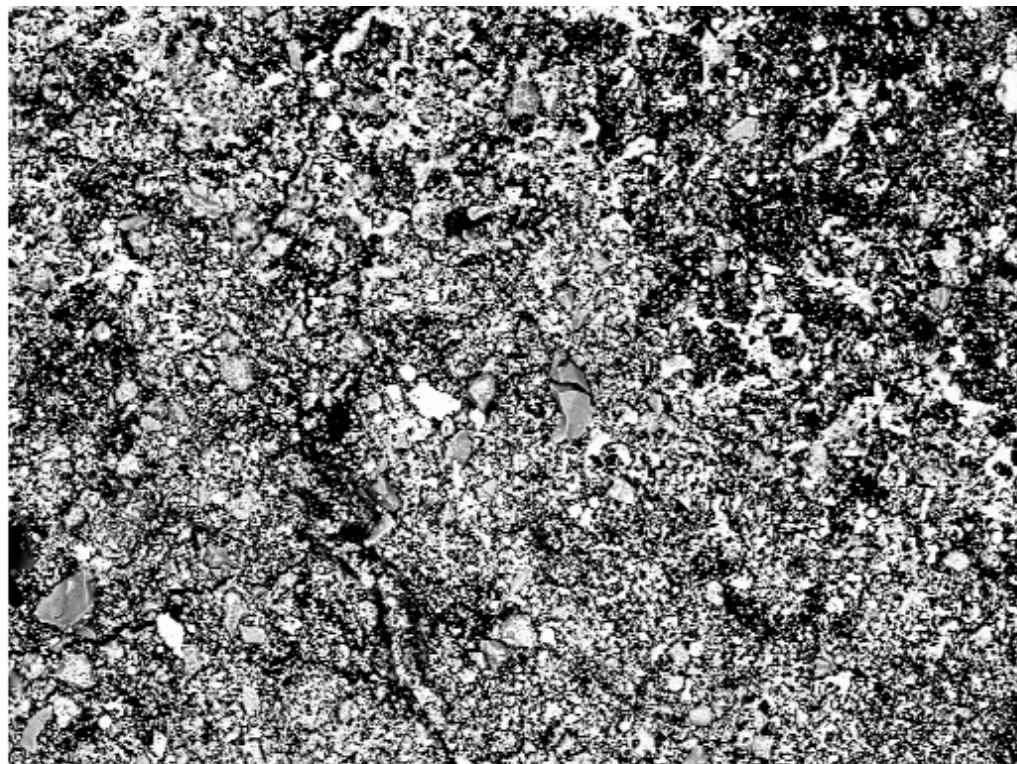


Spectrum 1

Amostra 13

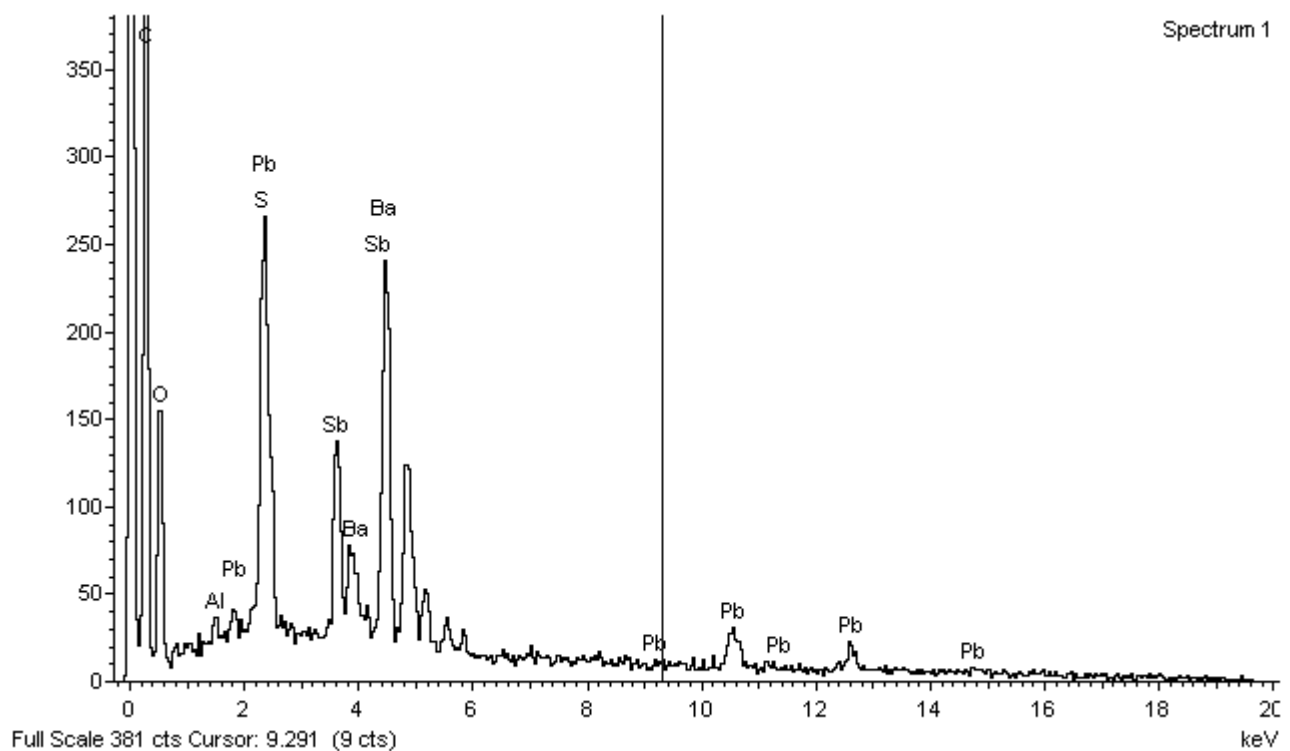


Amostra 13



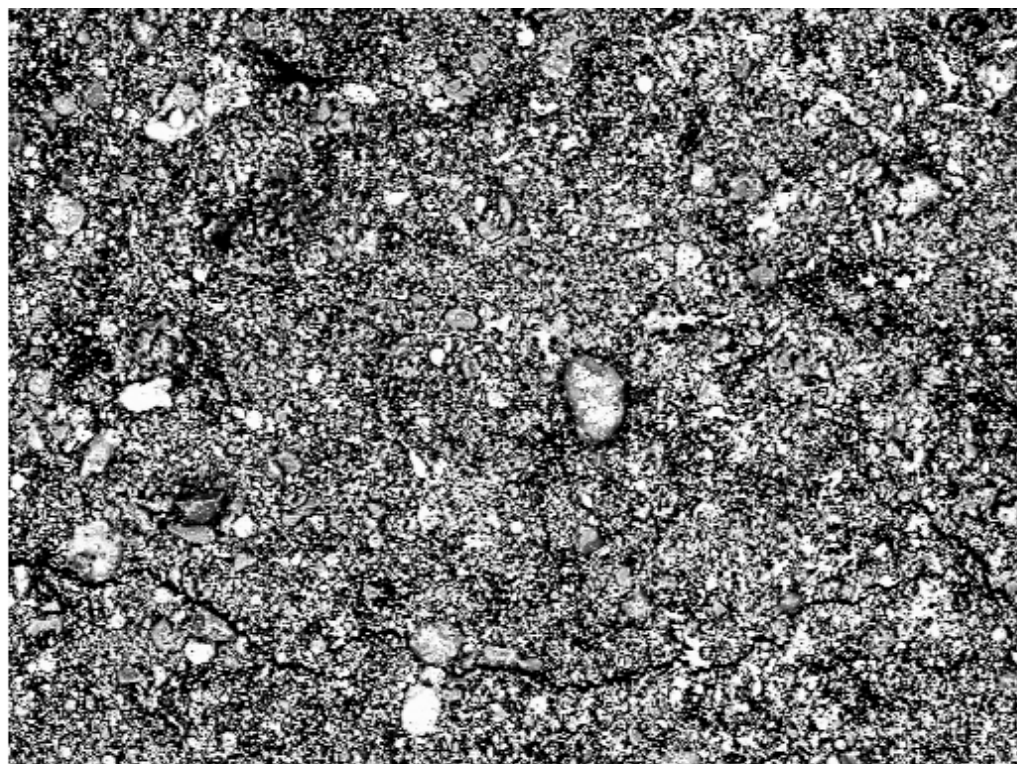
400µm

Electron Image 1

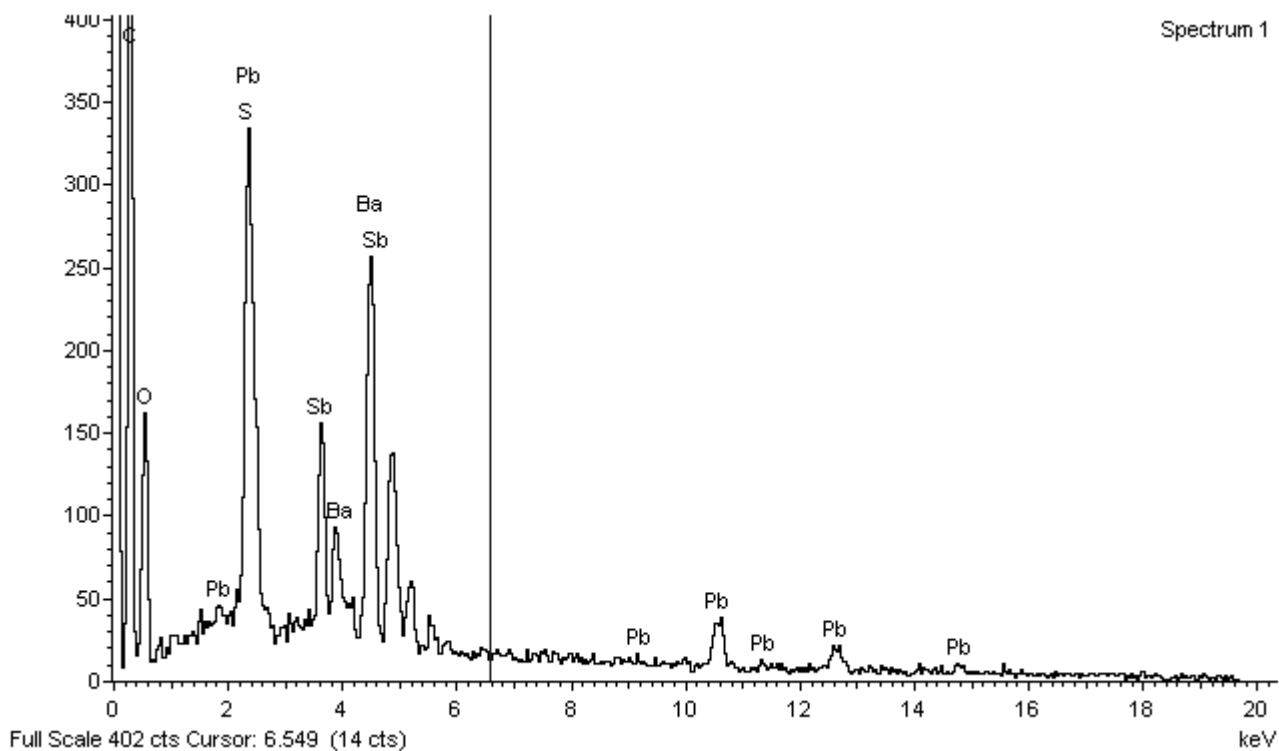


Spectrum 1

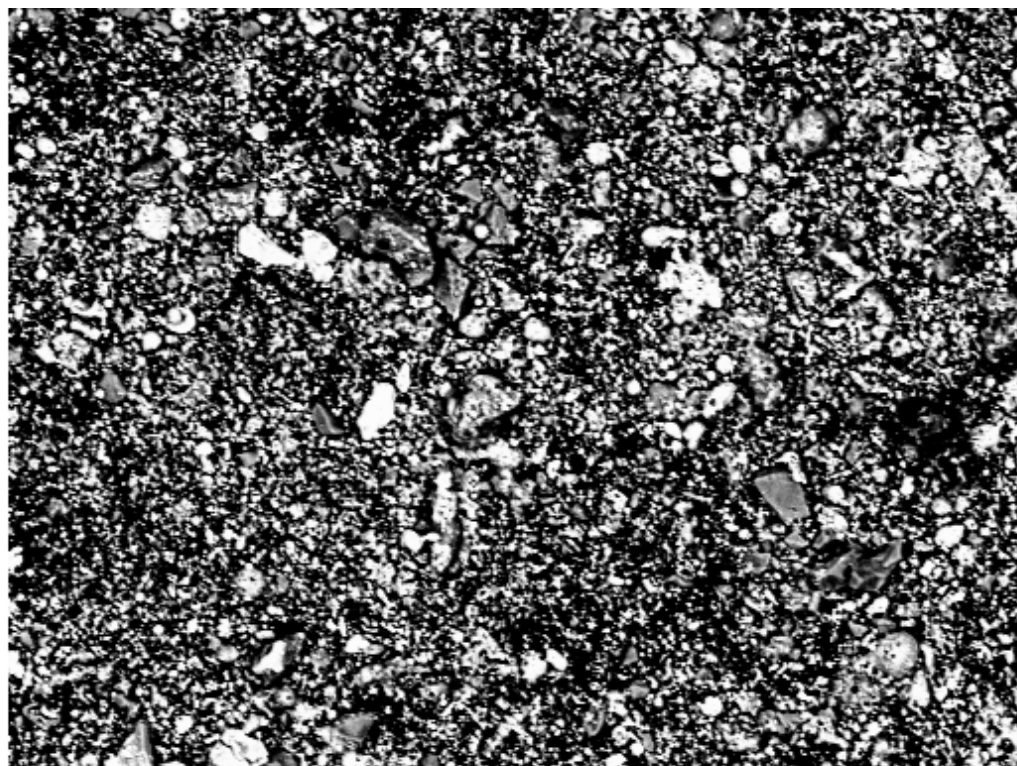
Amostra 13



Electron Image 1

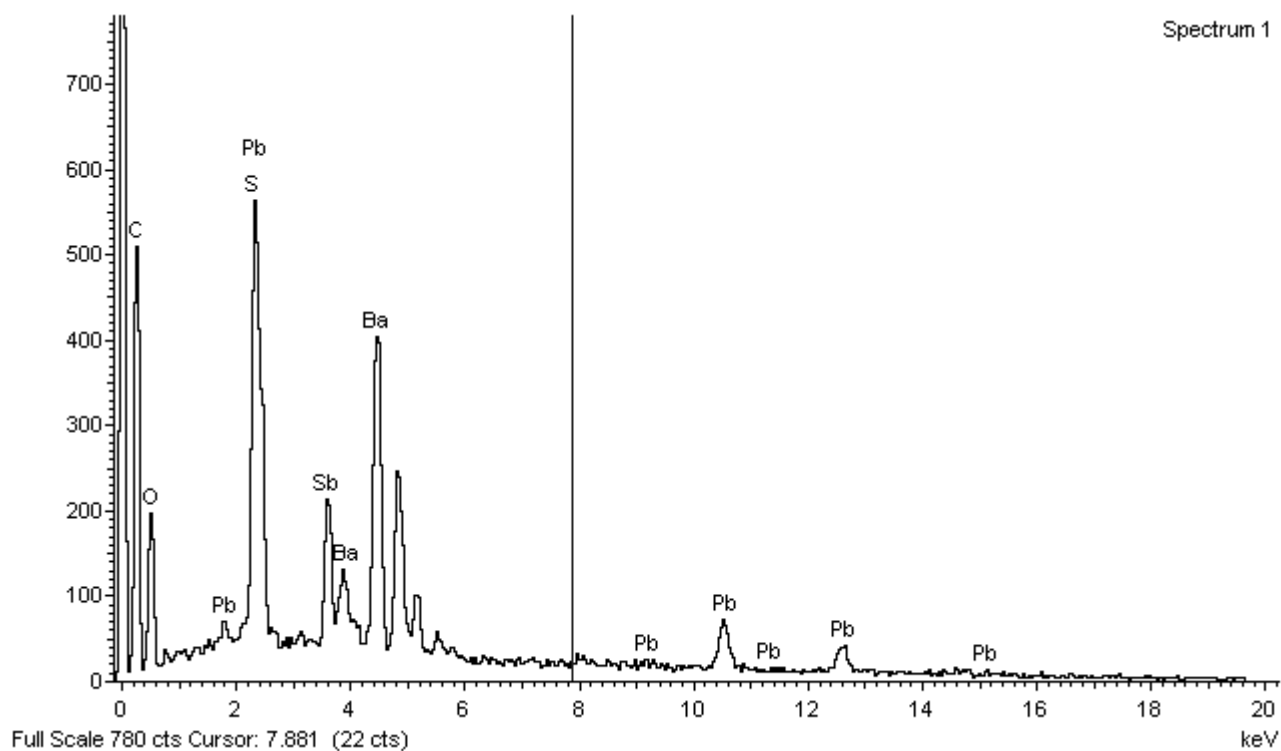


Amostra 13



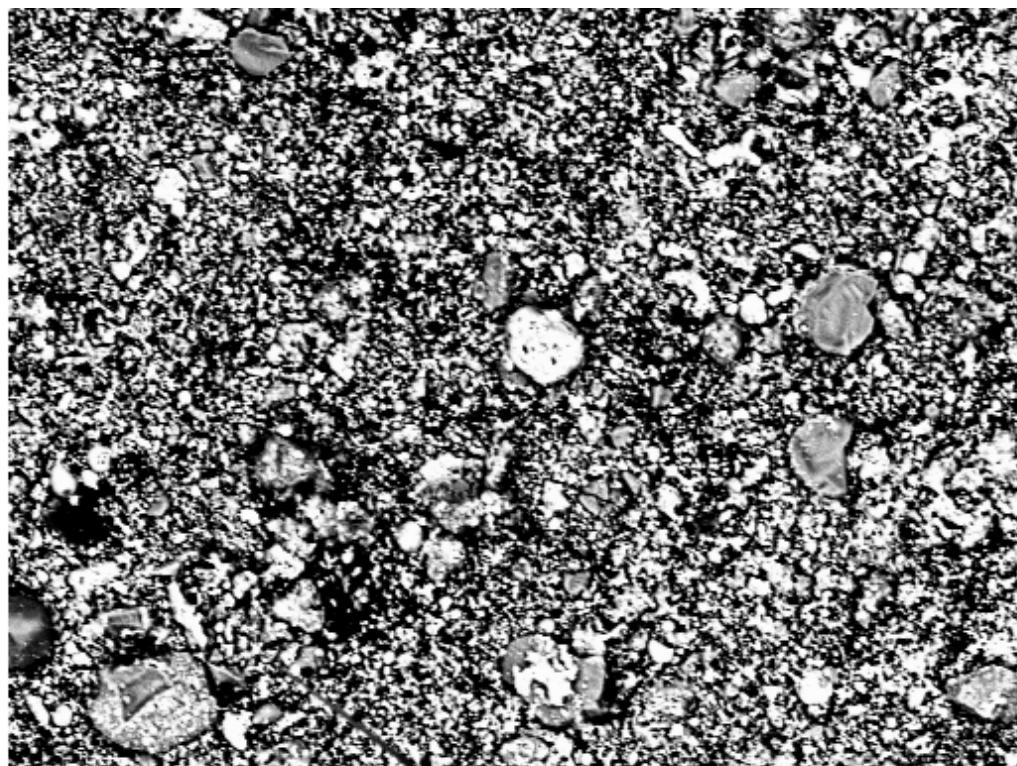
200µm

Electron Image 1

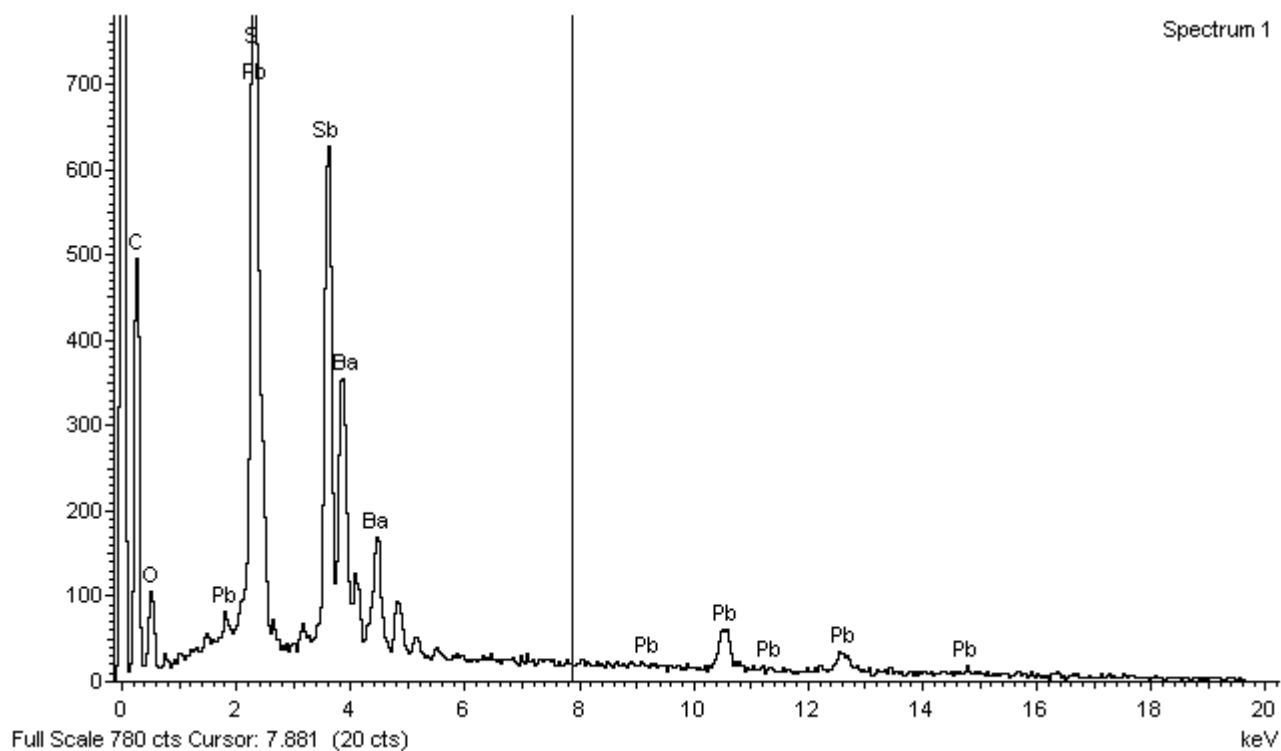


Spectrum 1

Amostra 13

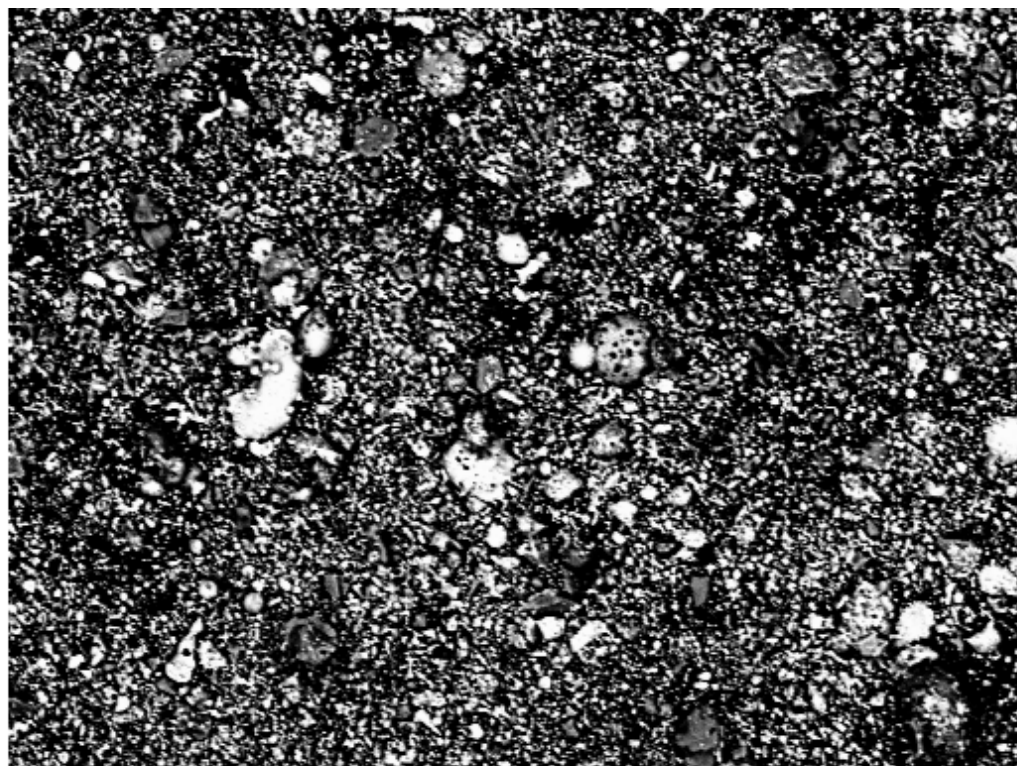


Electron Image 1



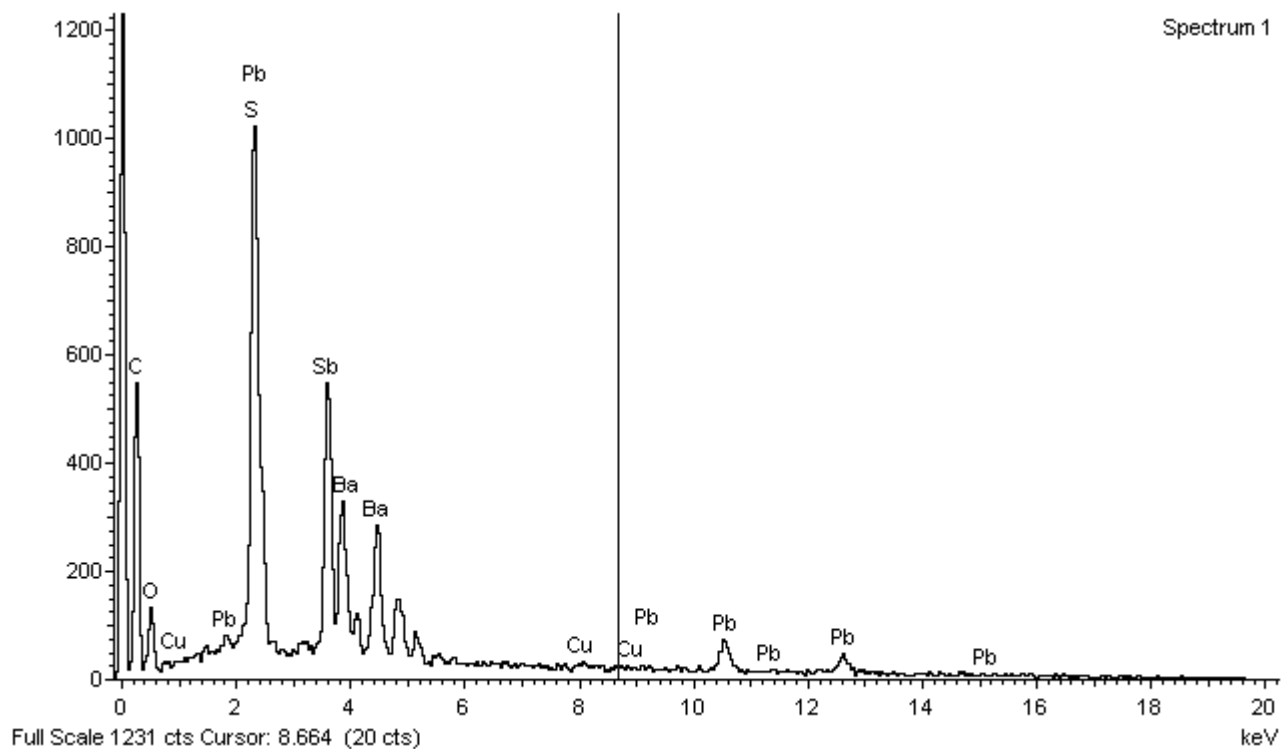
Spectrum 1

Amostra 13

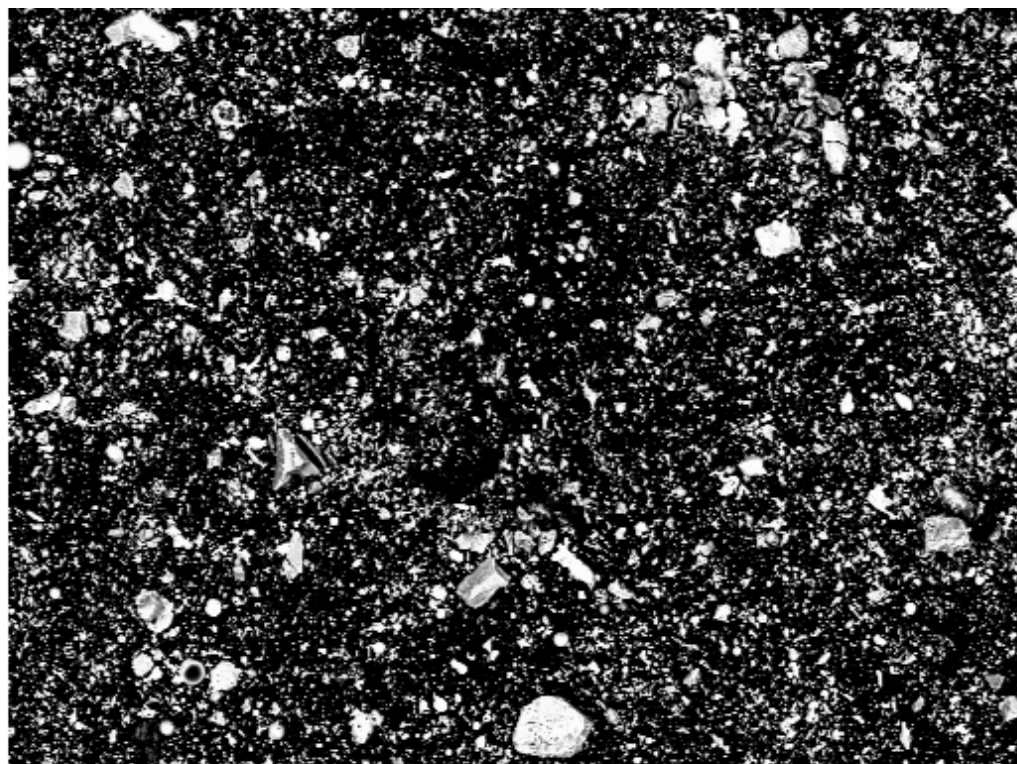


200µm

Electron Image 1

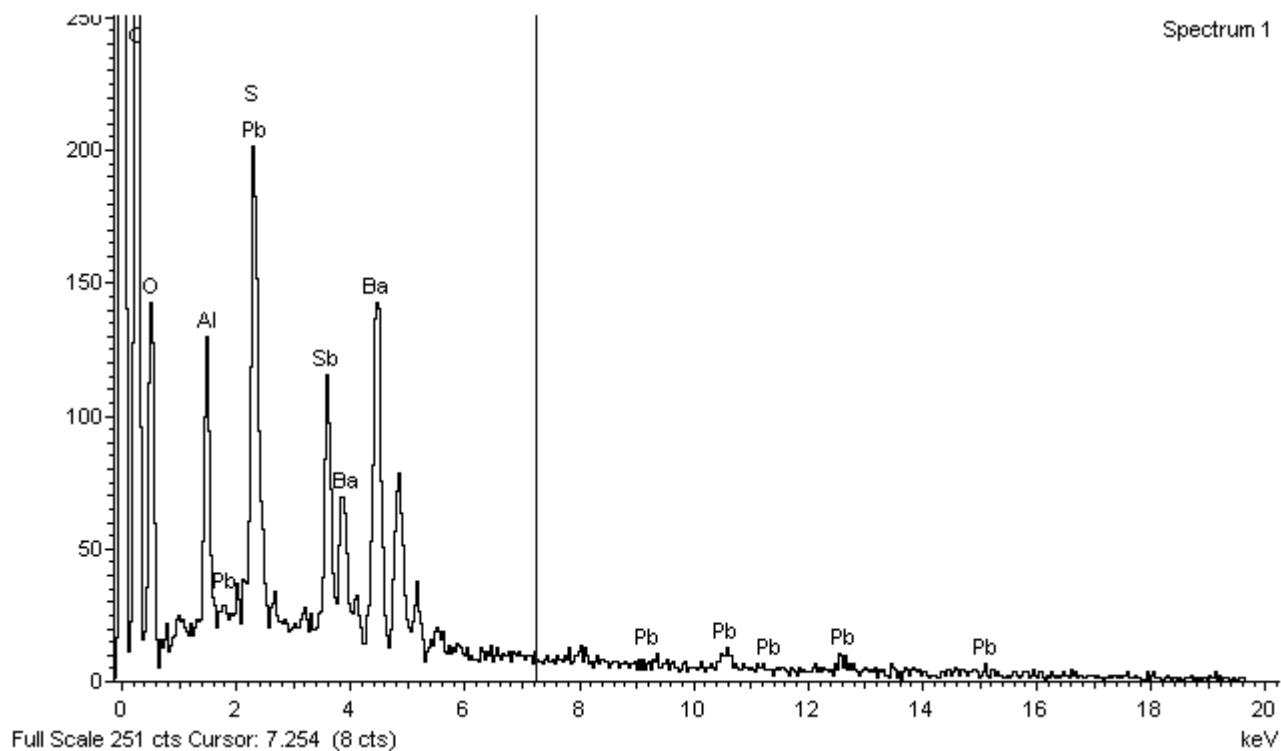


Amostra 14

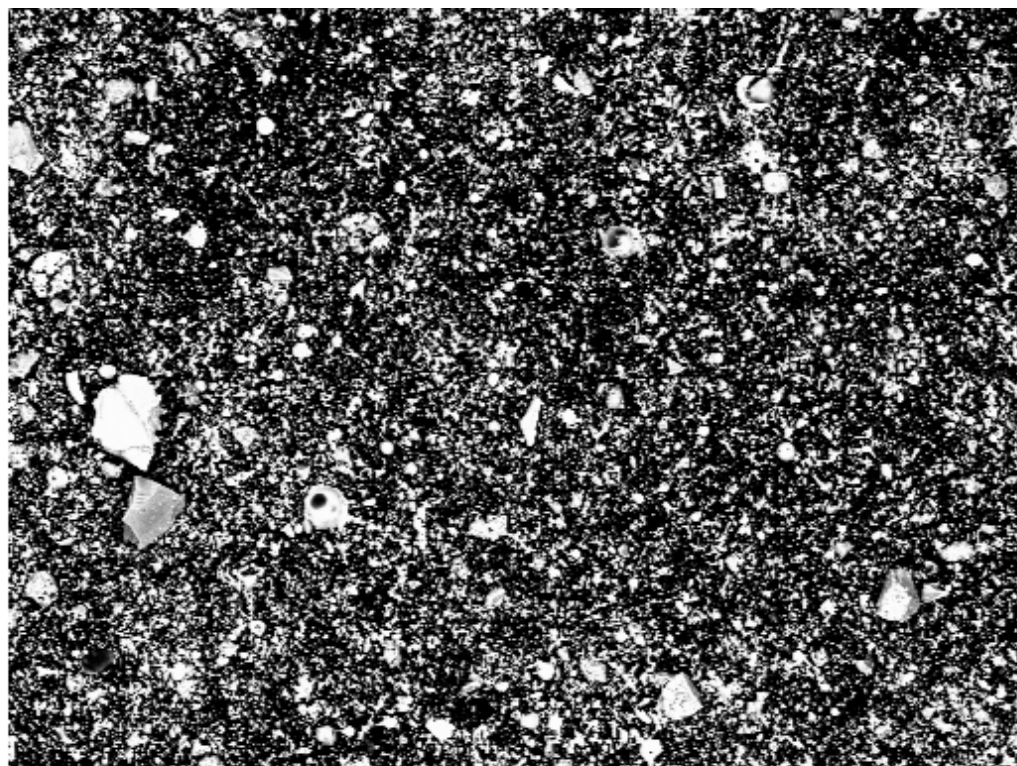


400µm

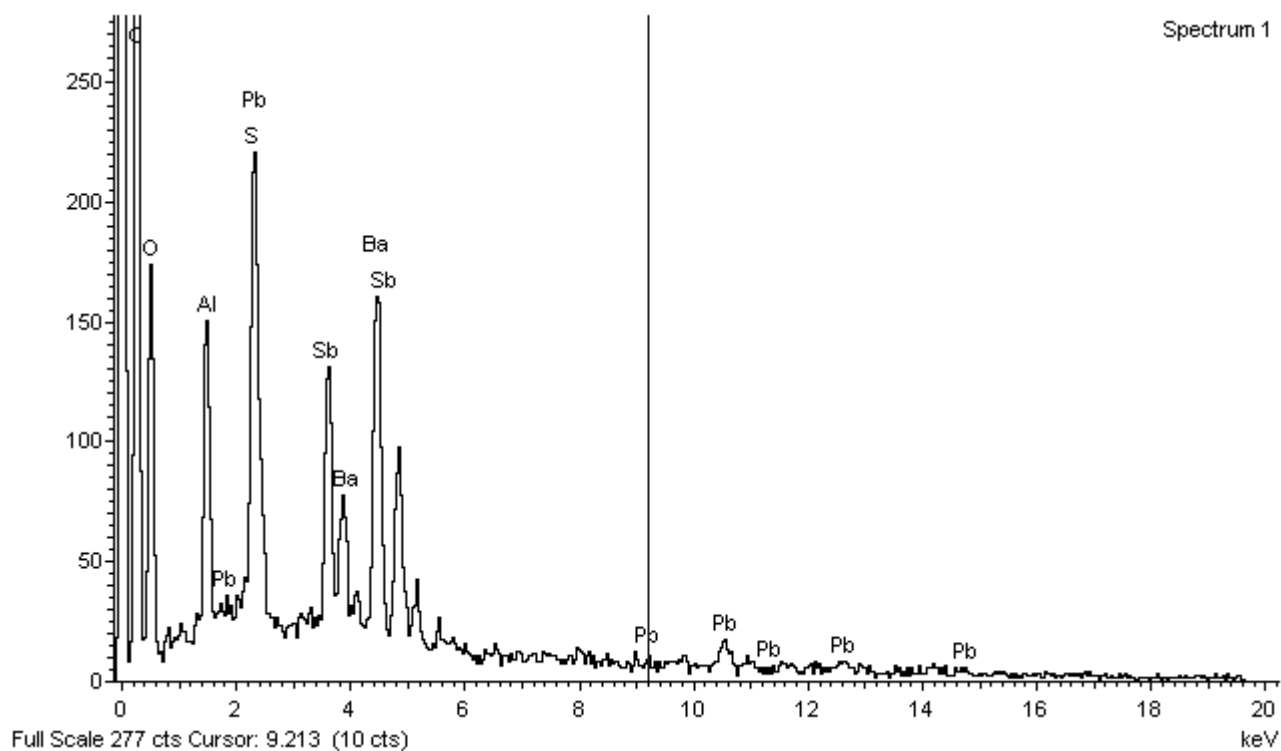
Electron Image 1



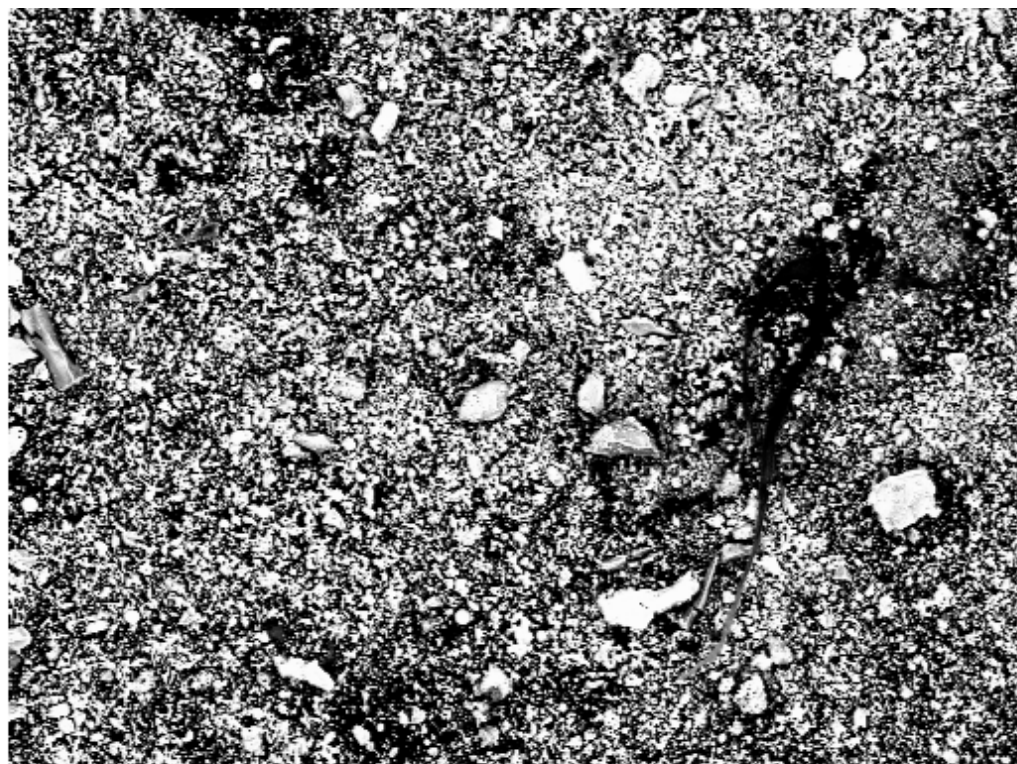
Amostra 14



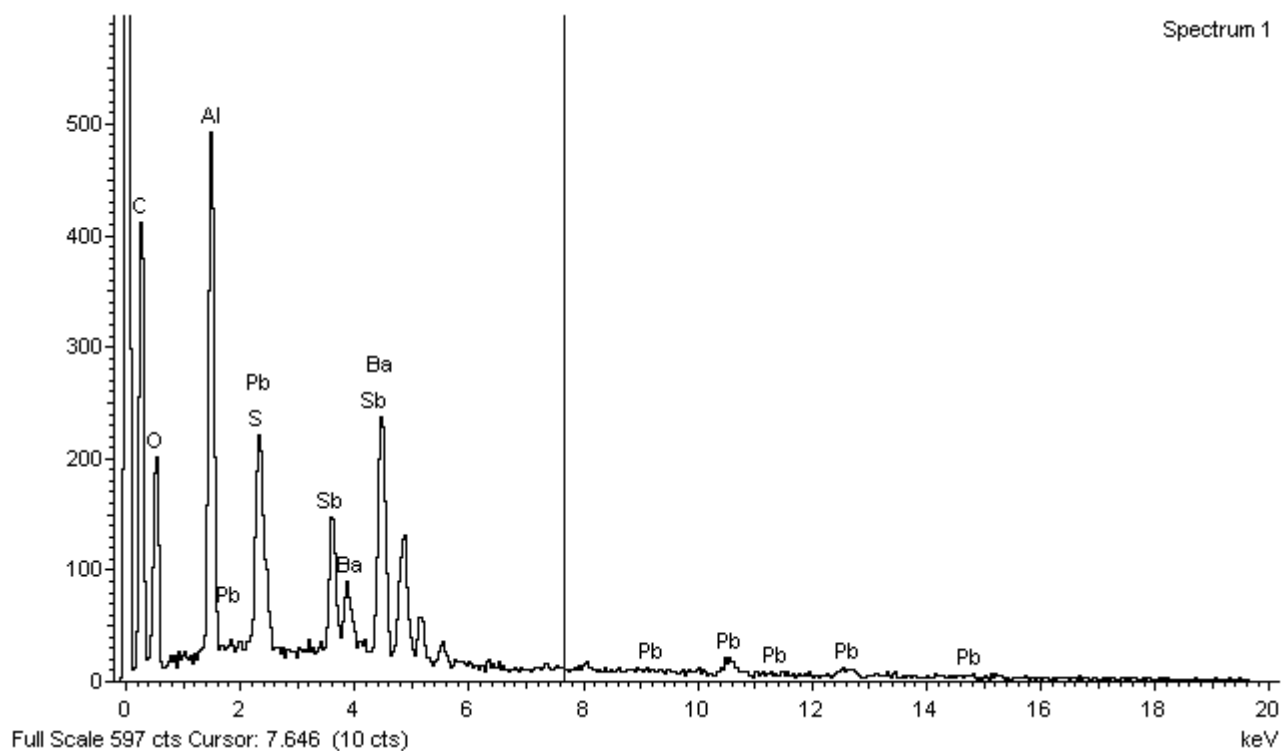
Electron Image 1



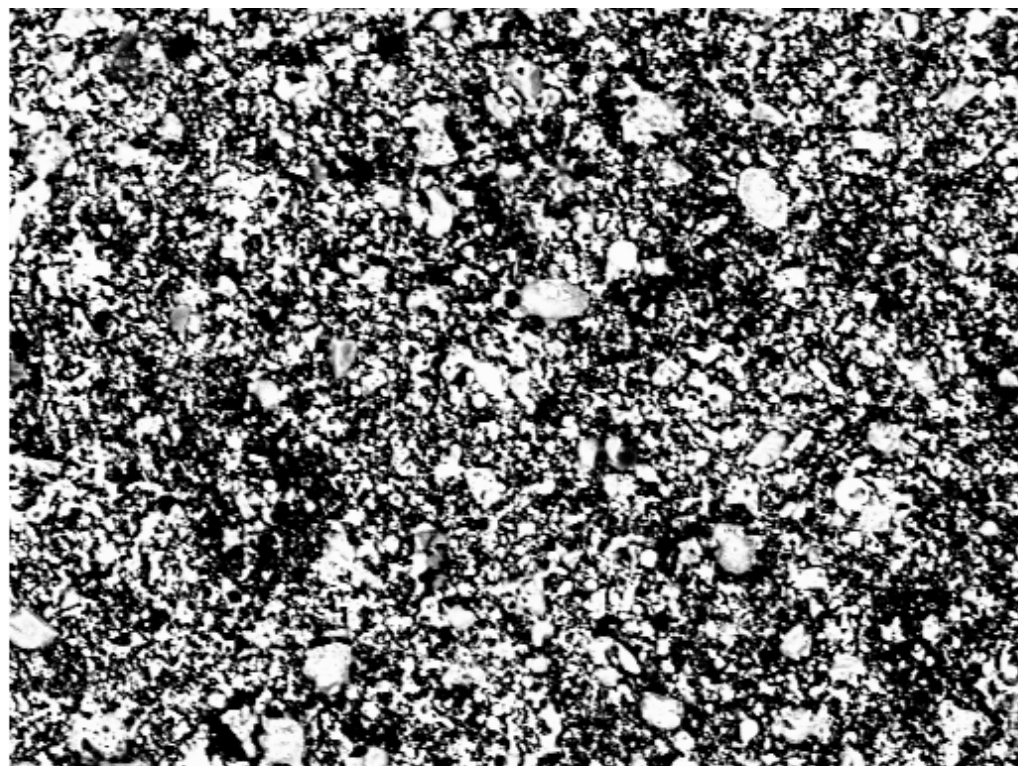
Amostra 14



Electron Image 1

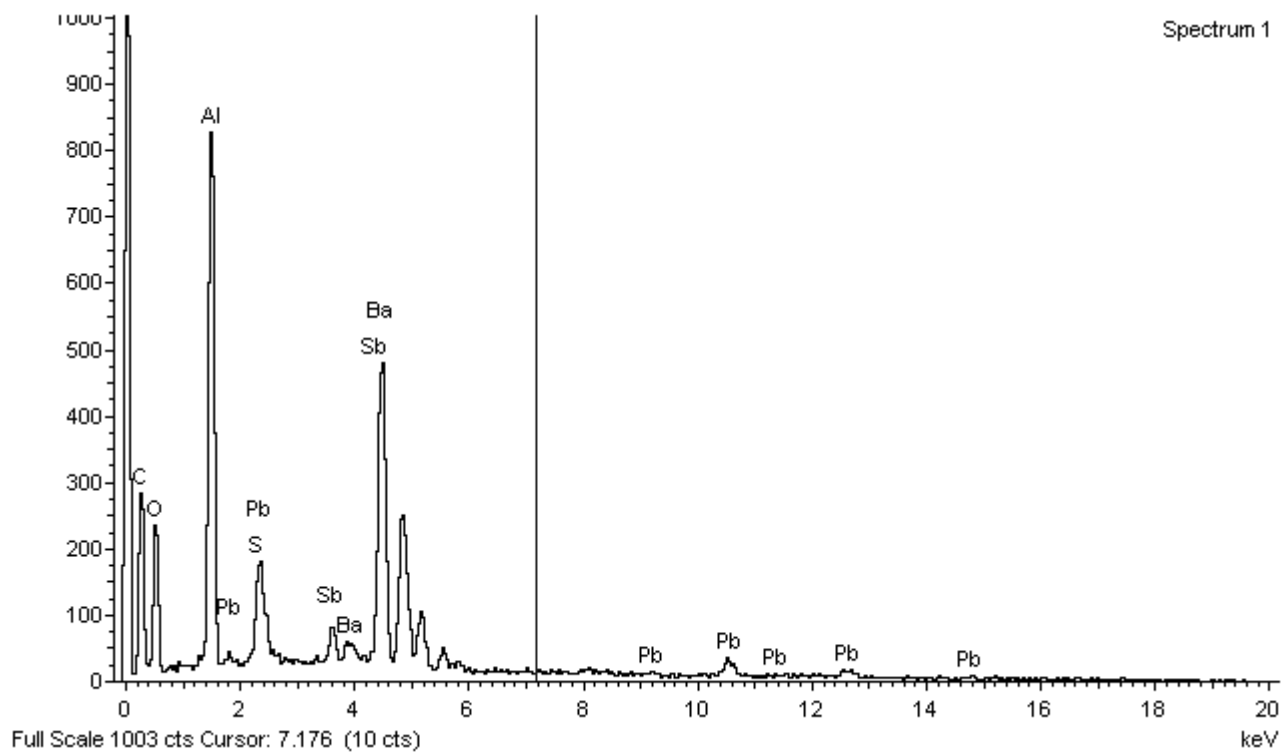


Amostra 14

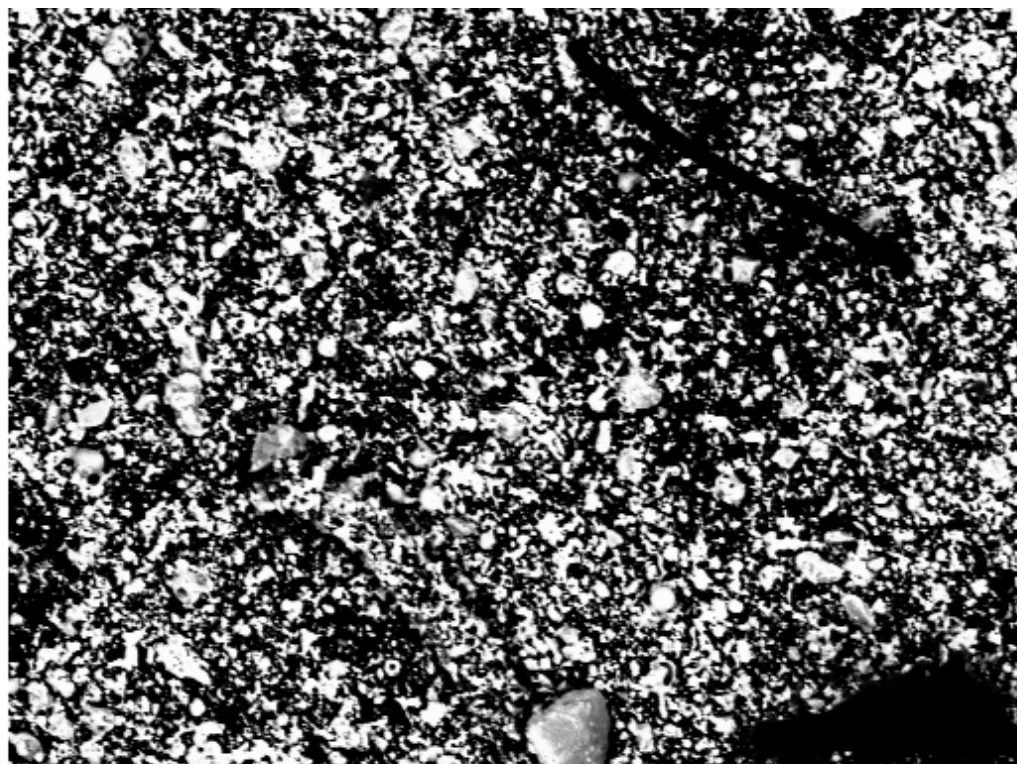


200µm

Electron Image 1

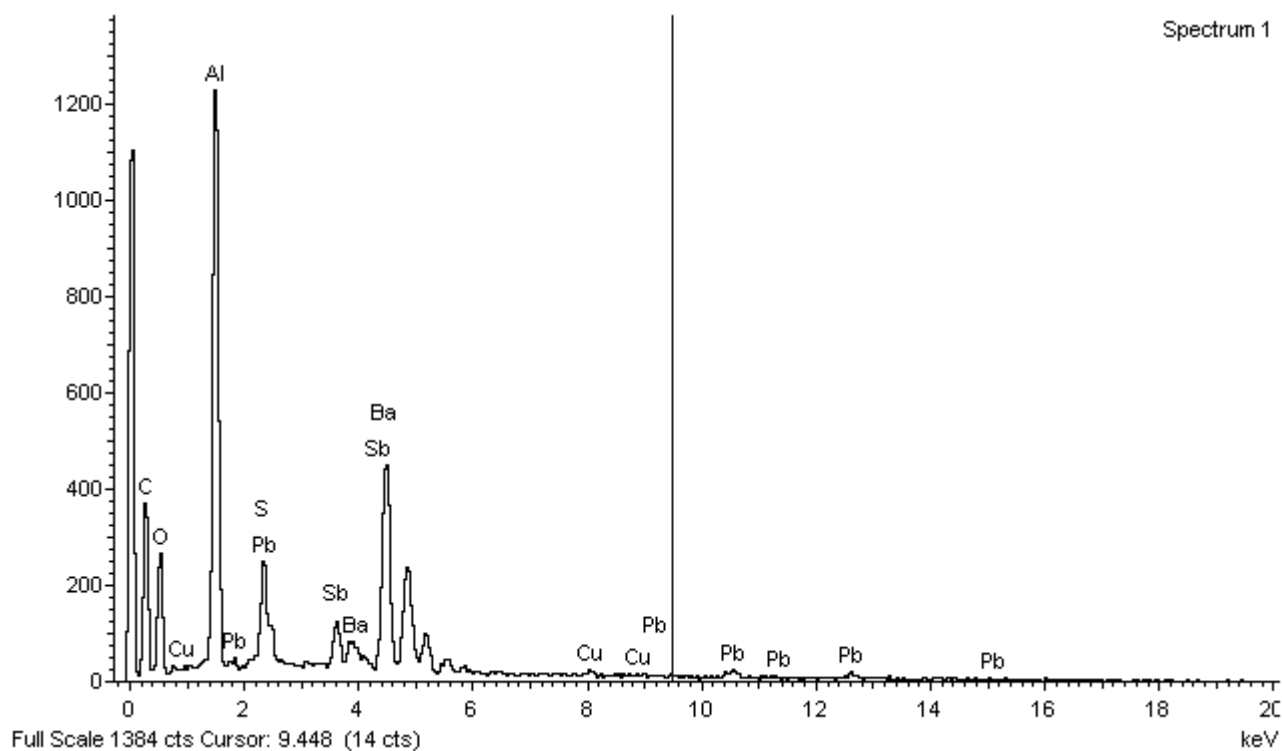


Amostra 14



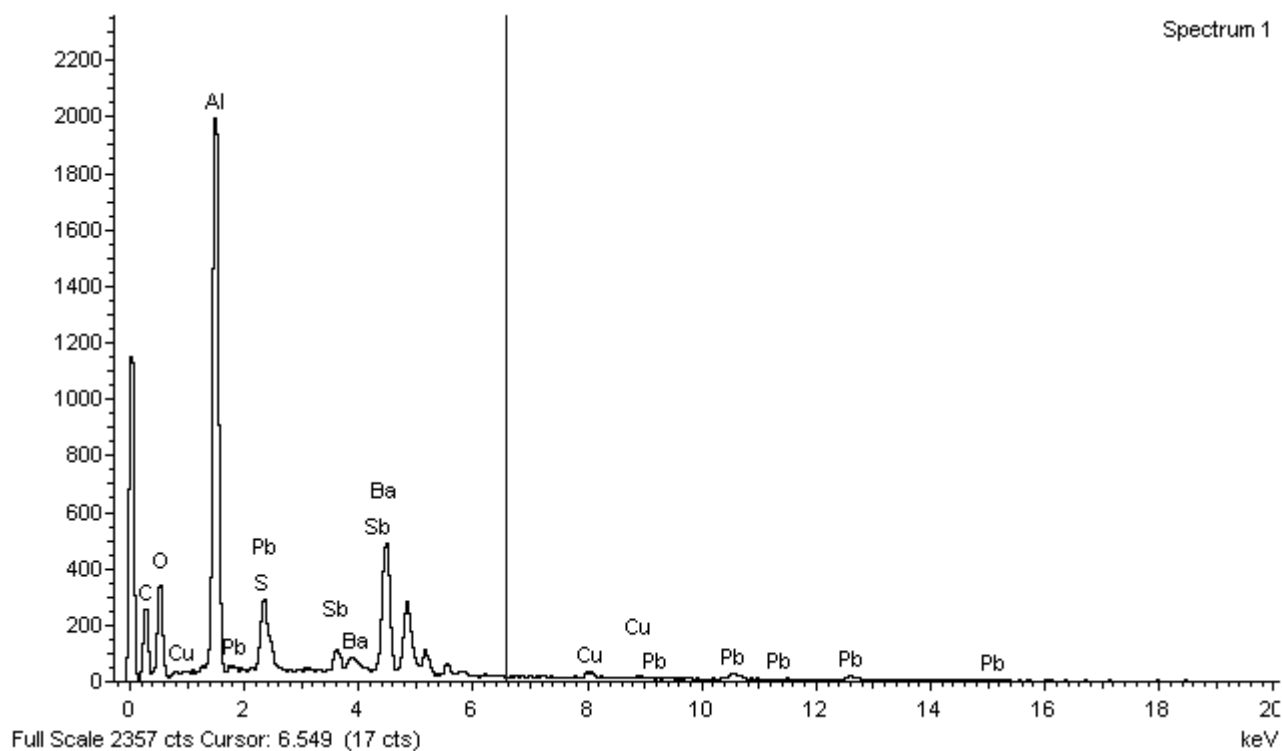
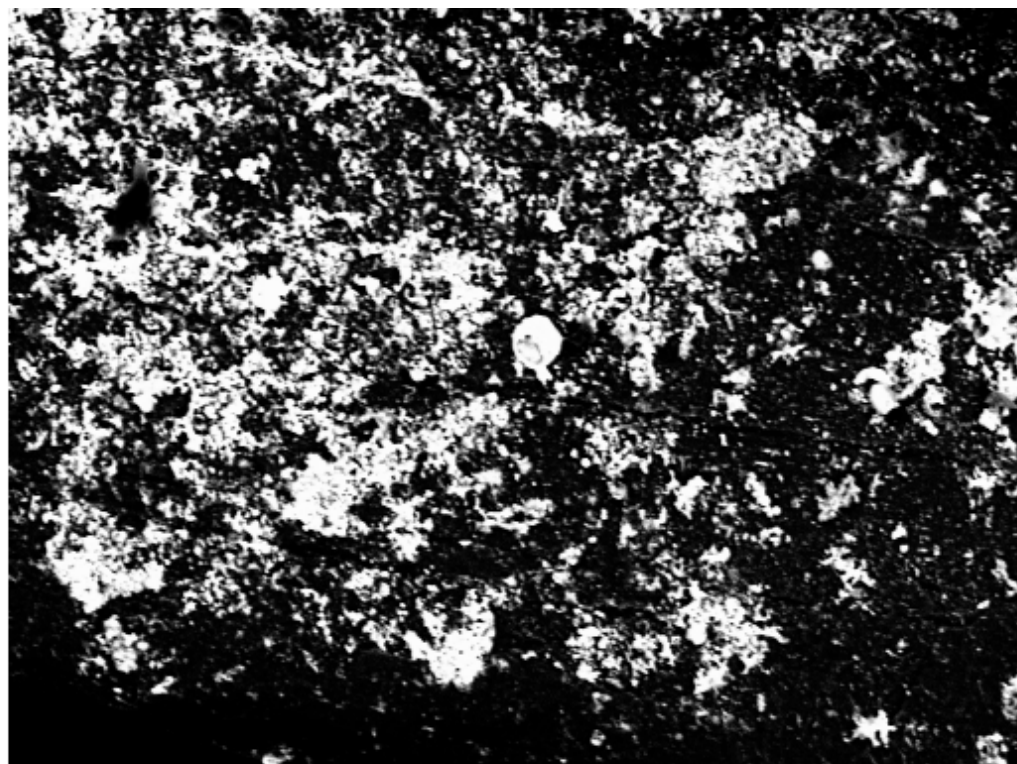
200µm

Electron Image 1

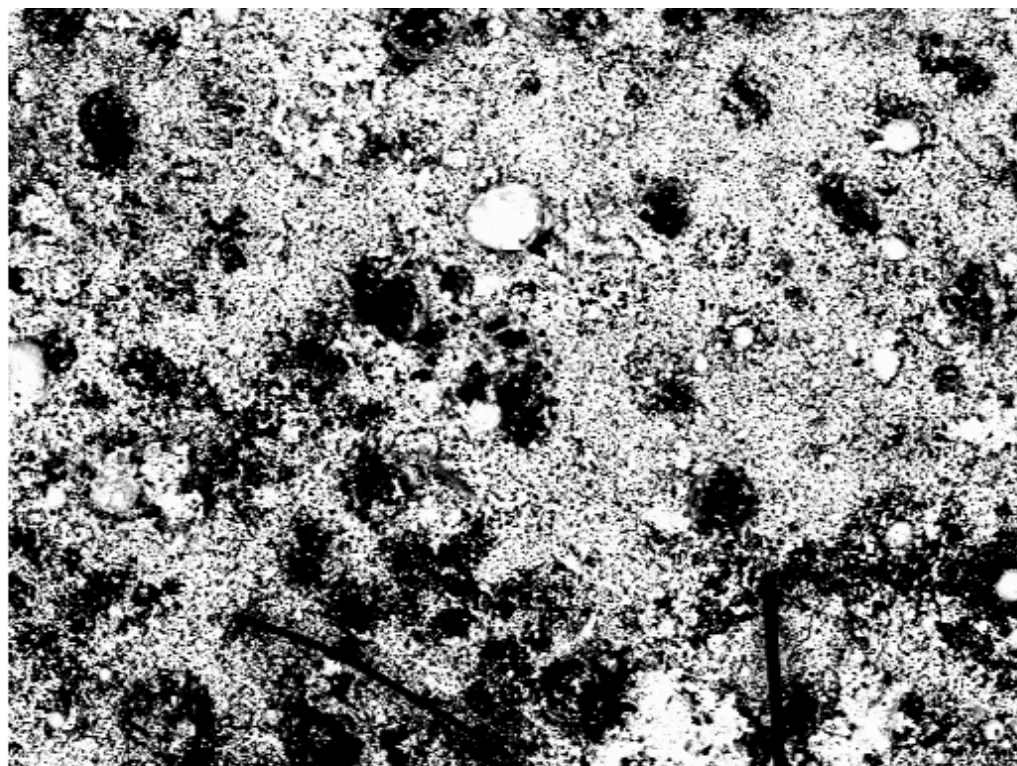


Spectrum 1

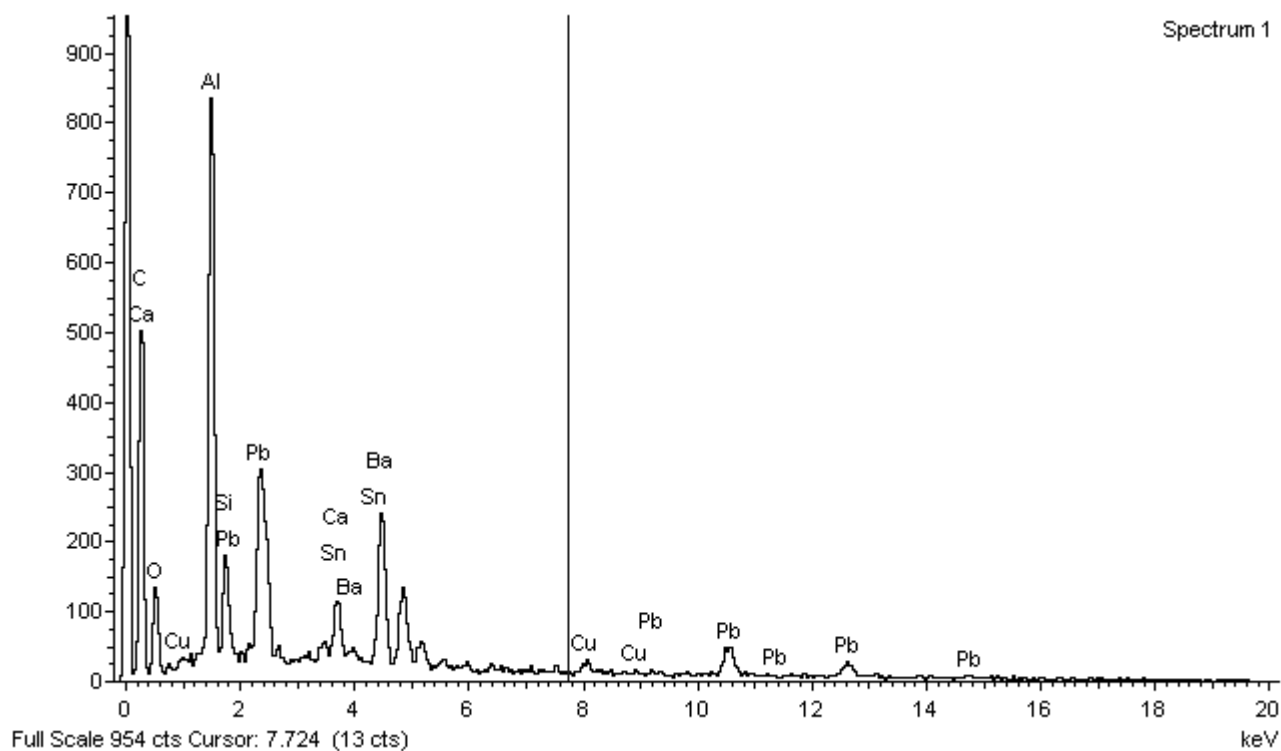
Amostra 14



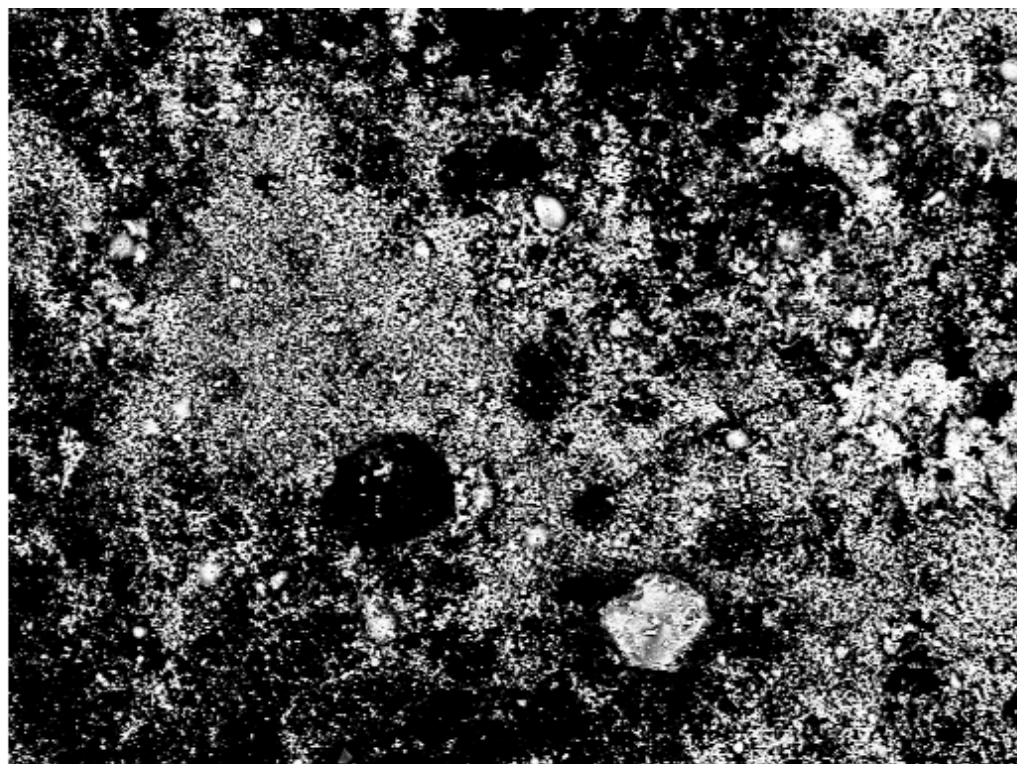
Amostra 15



Electron Image 1

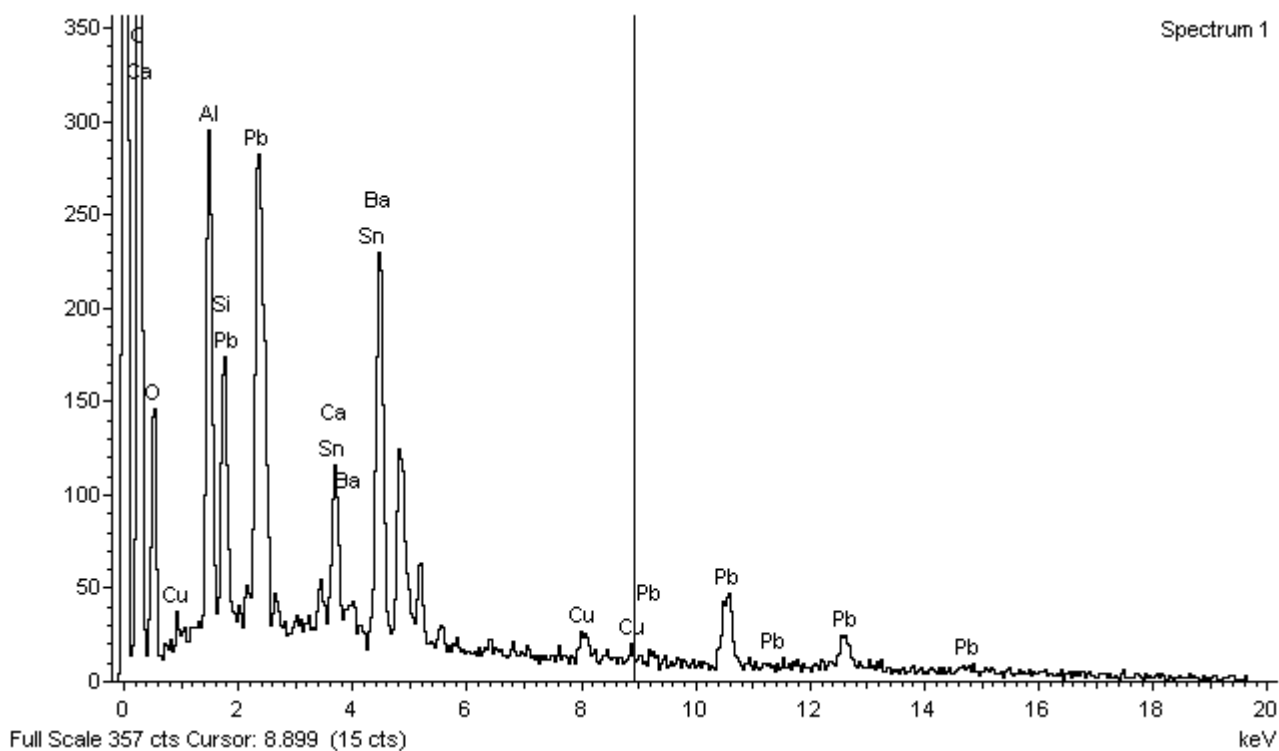


Amostra 15

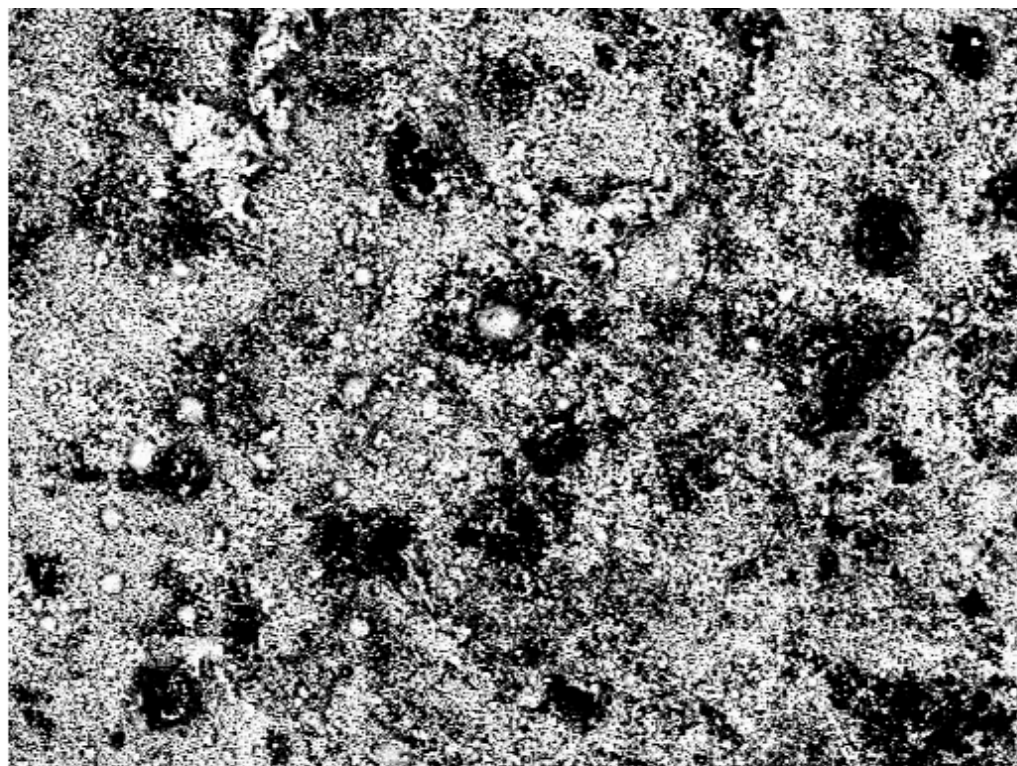


400µm

Electron Image 1

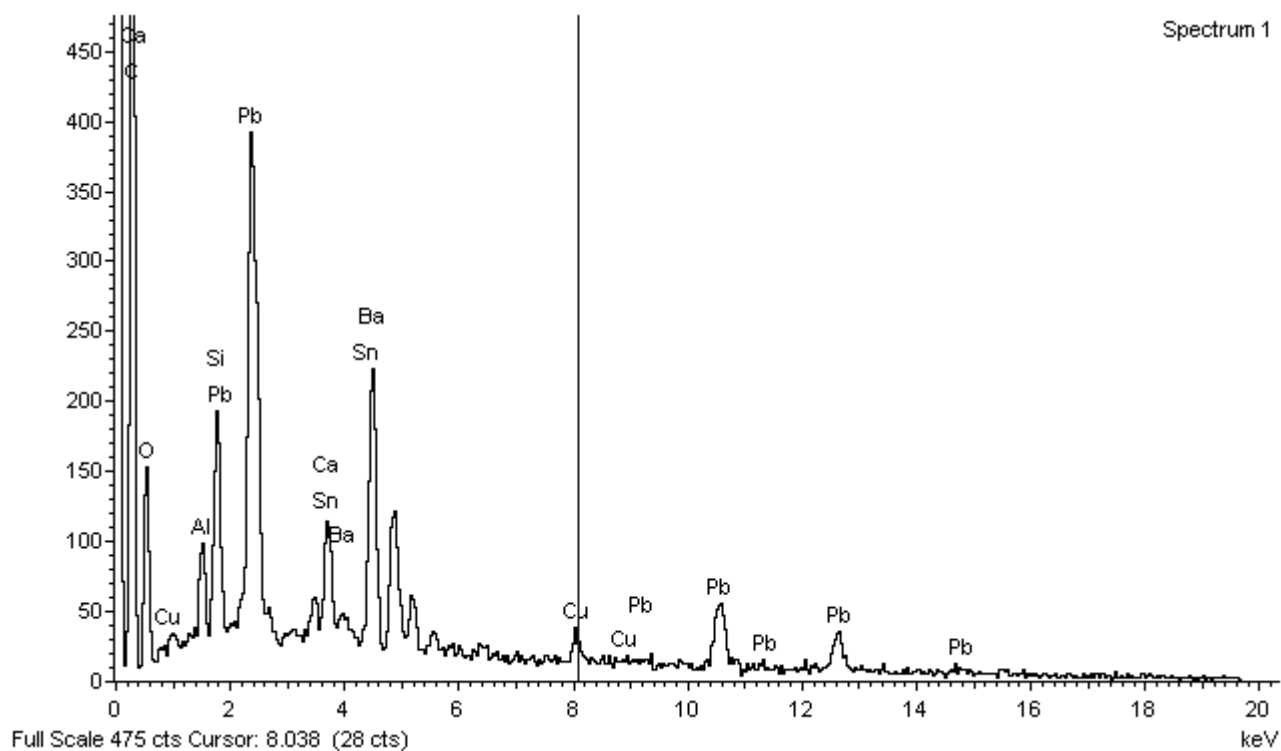


Amostra 15

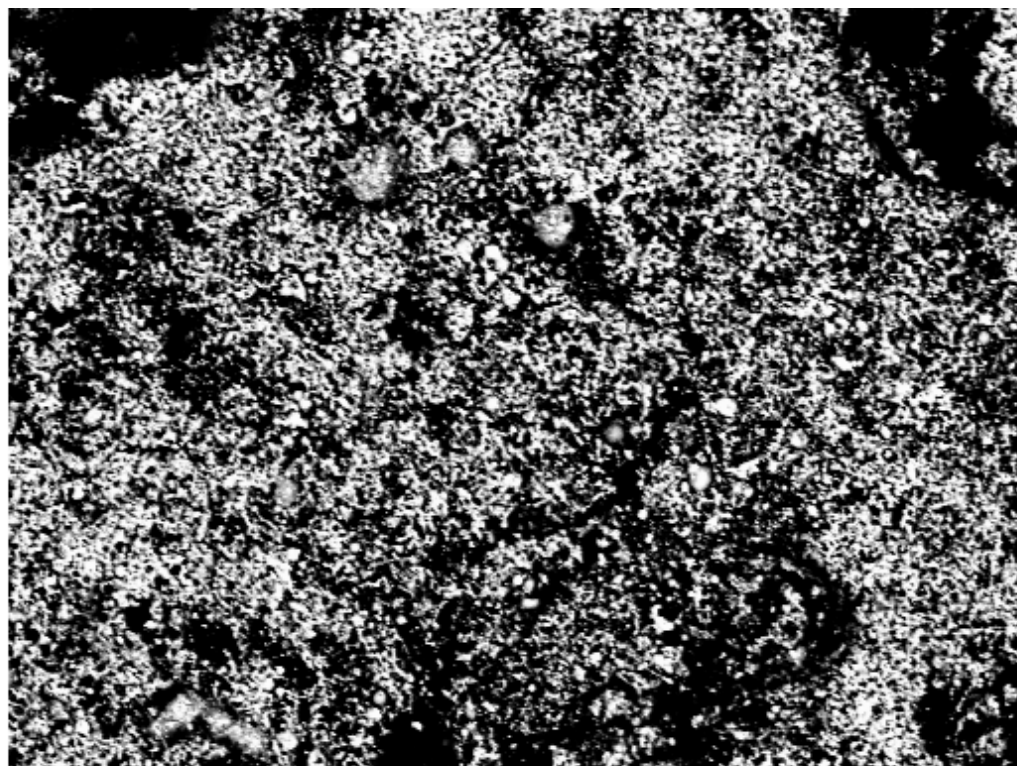


400µm

Electron Image 1

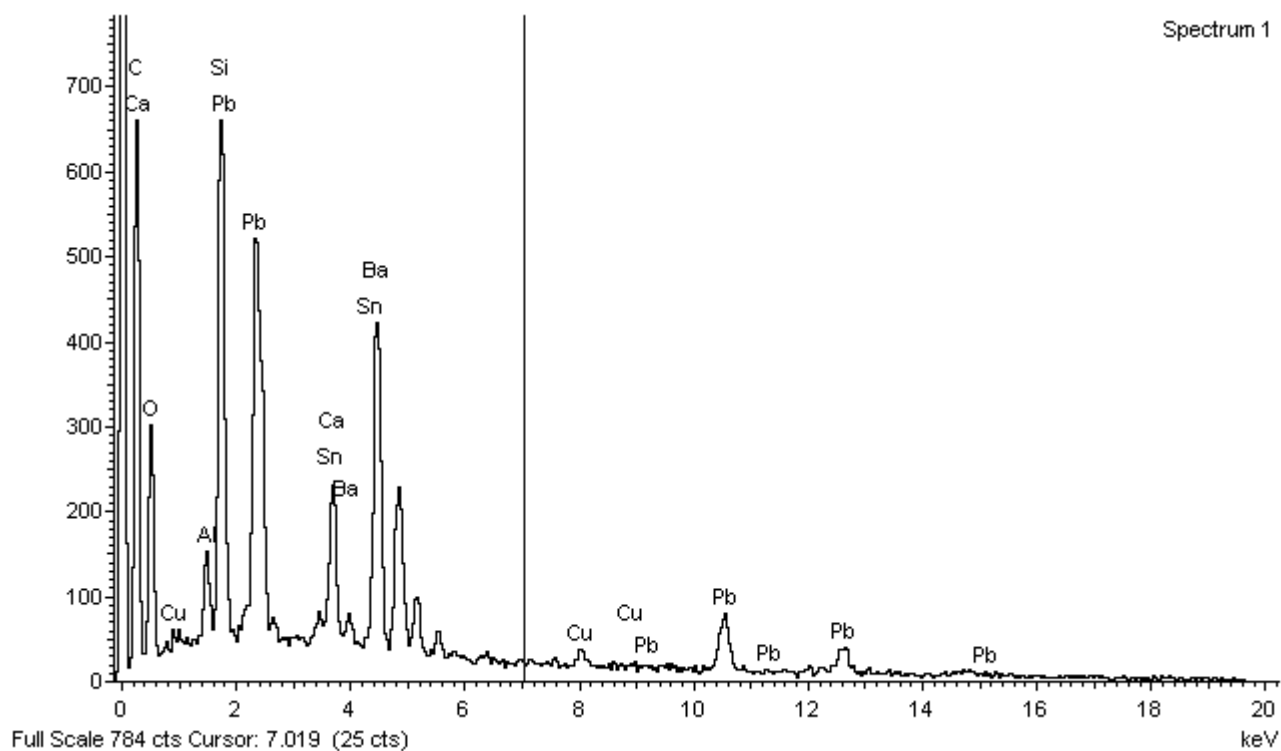


Amostra 15



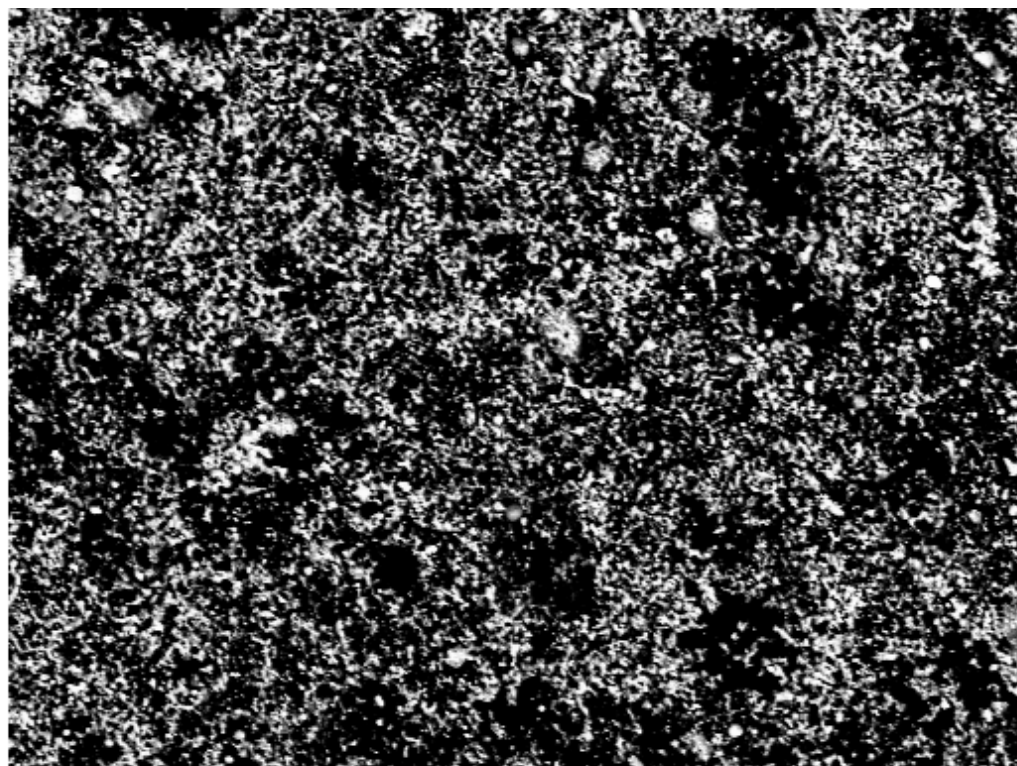
200µm

Electron Image 1



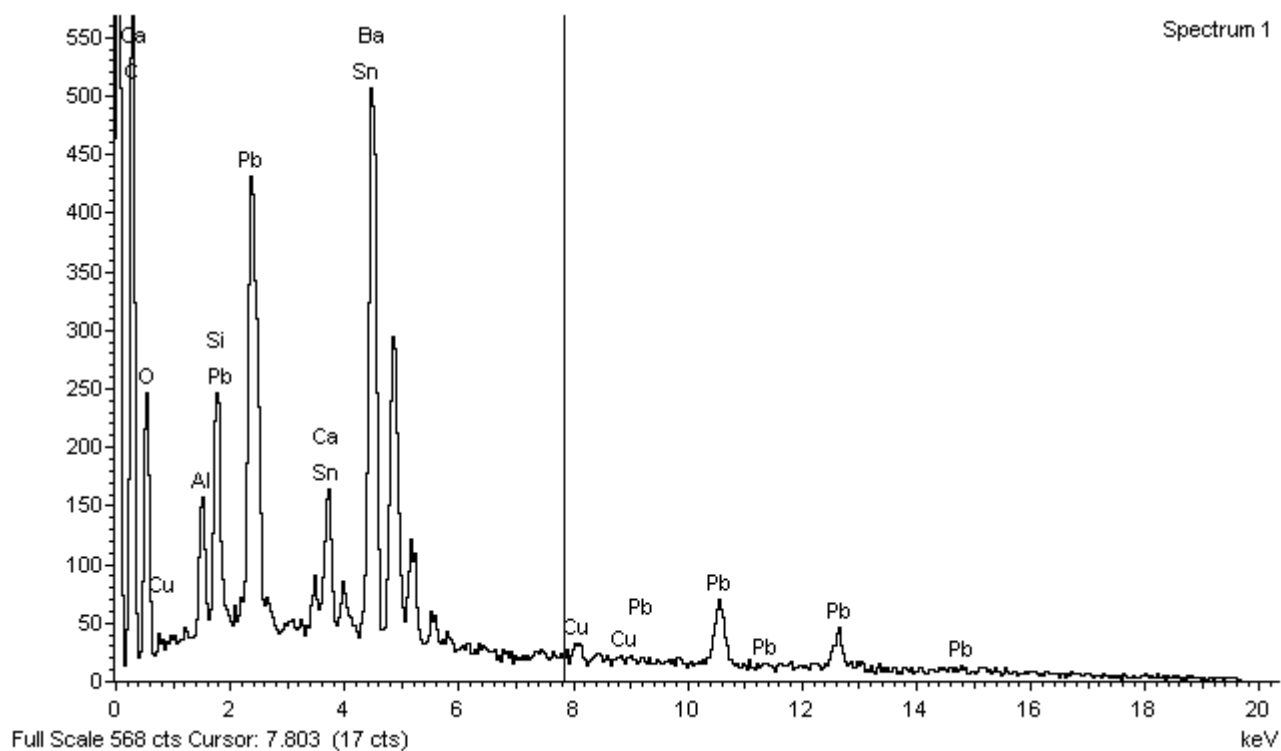
Spectrum 1

Amostra 15



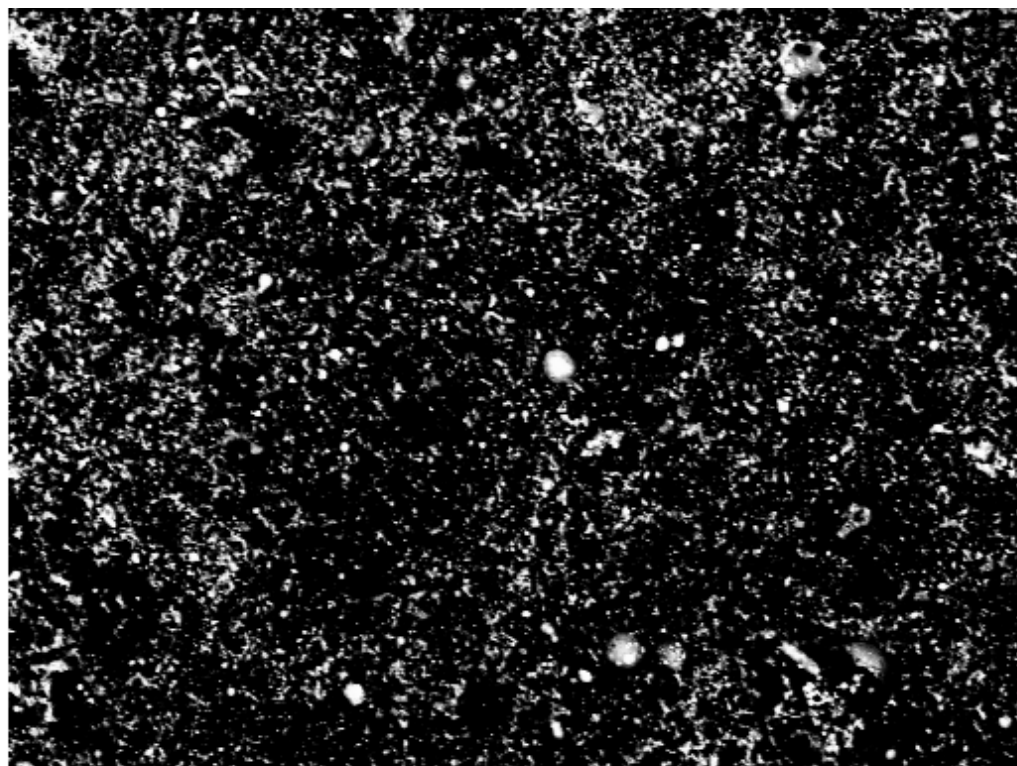
200µm

Electron Image 1



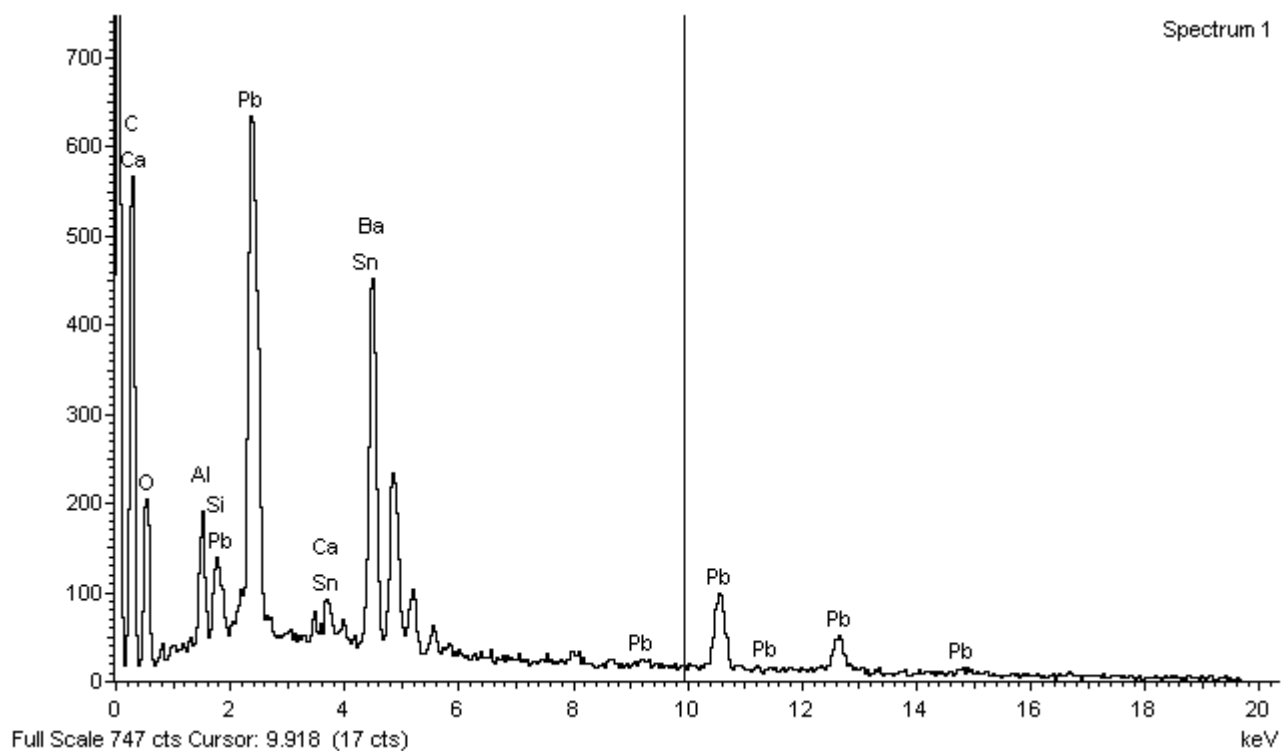
Spectrum 1

Amostra 15

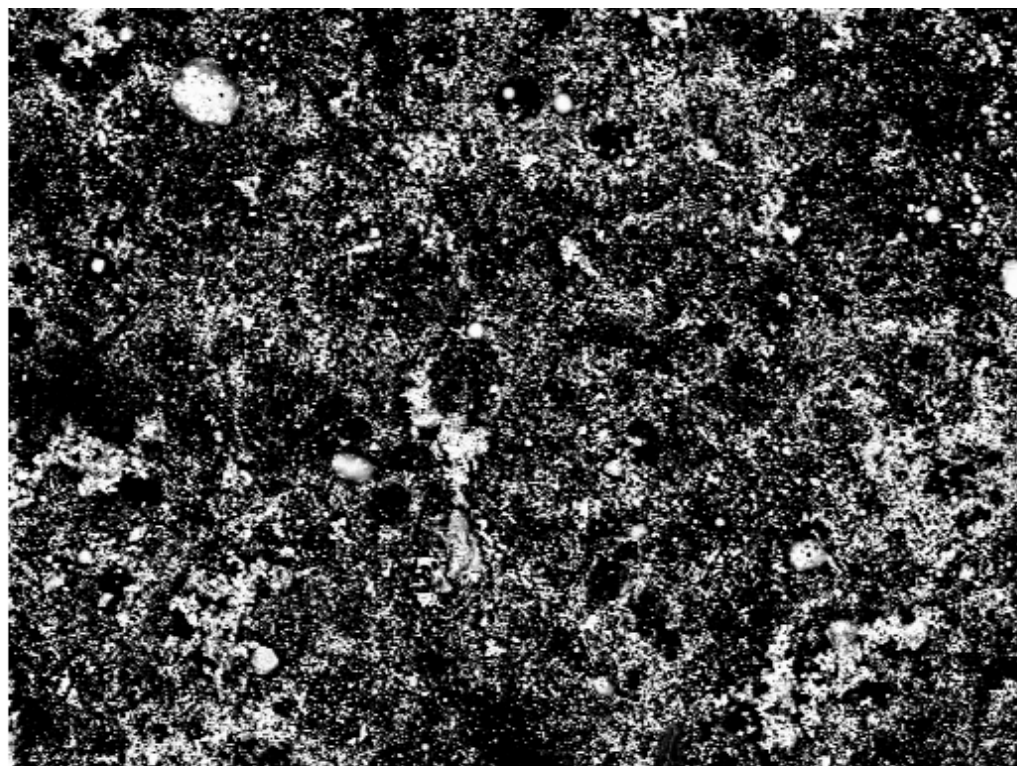


200µm

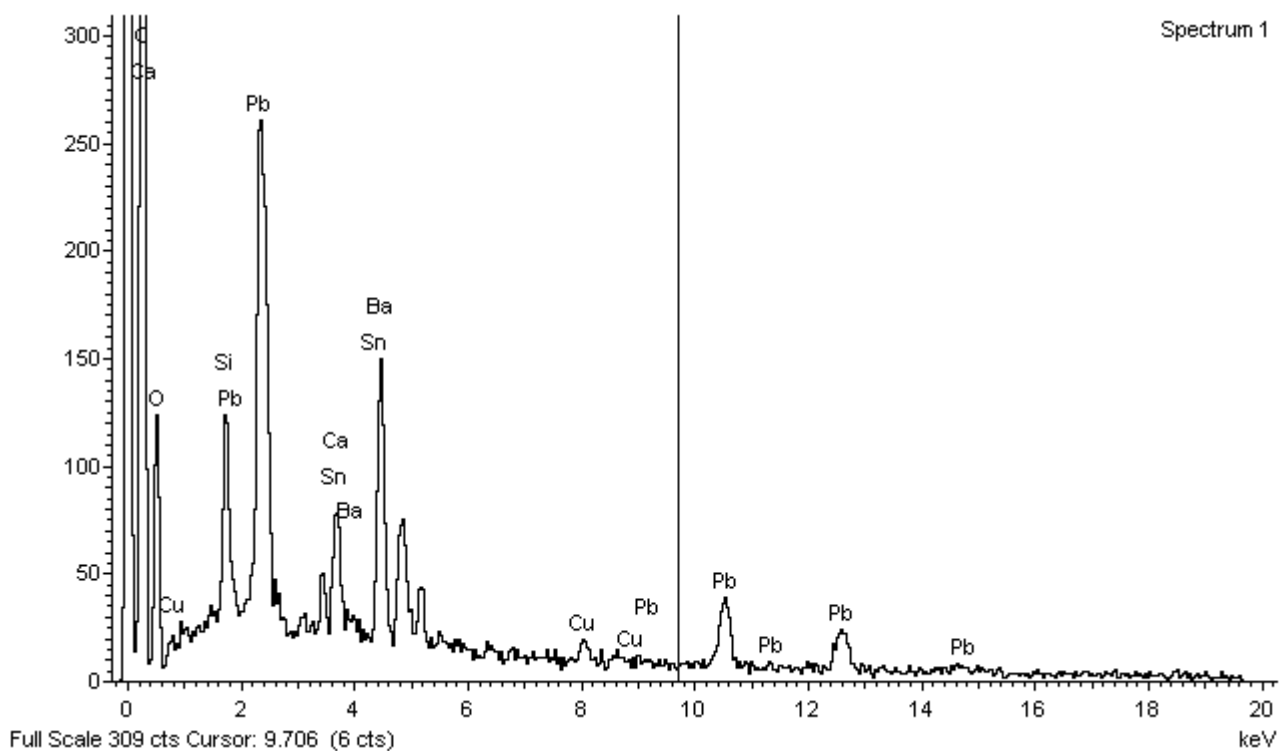
Electron Image 1



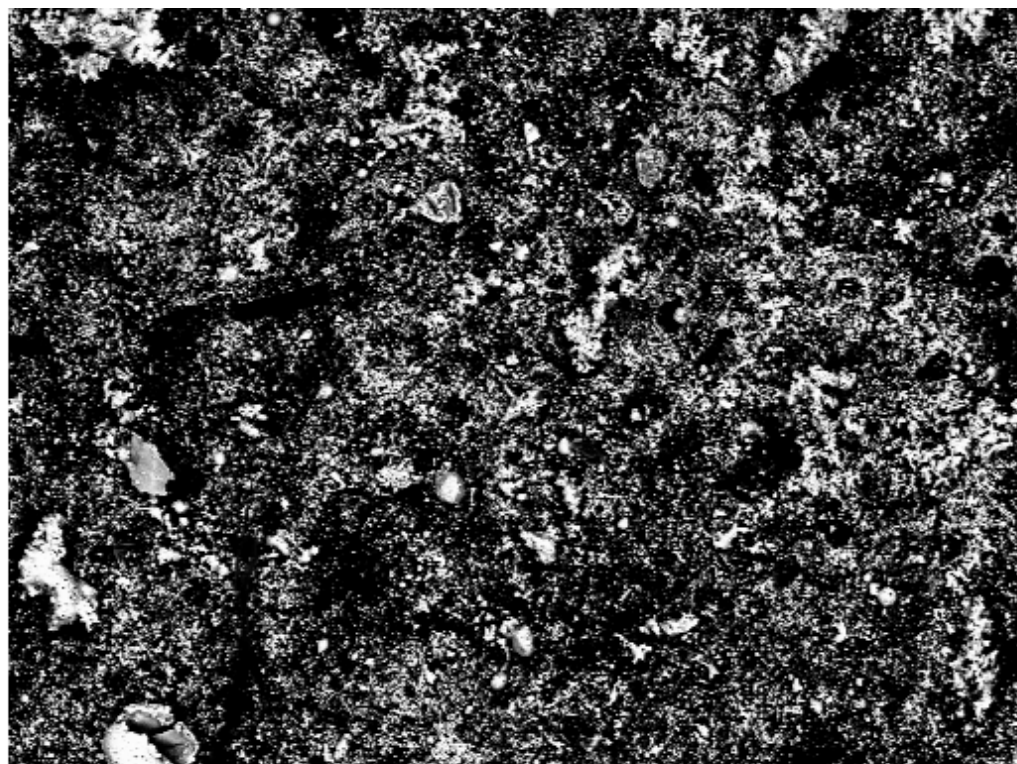
Amostra 17



Electron Image 1

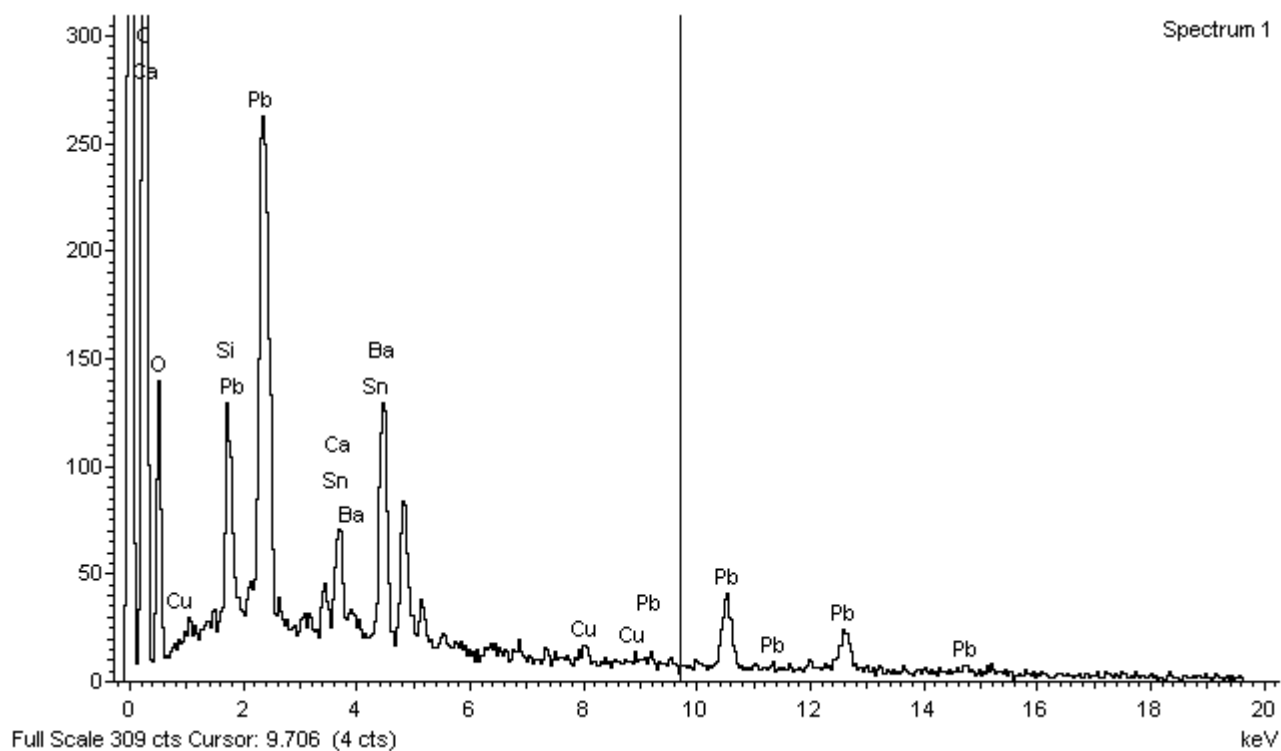


Amostra 17

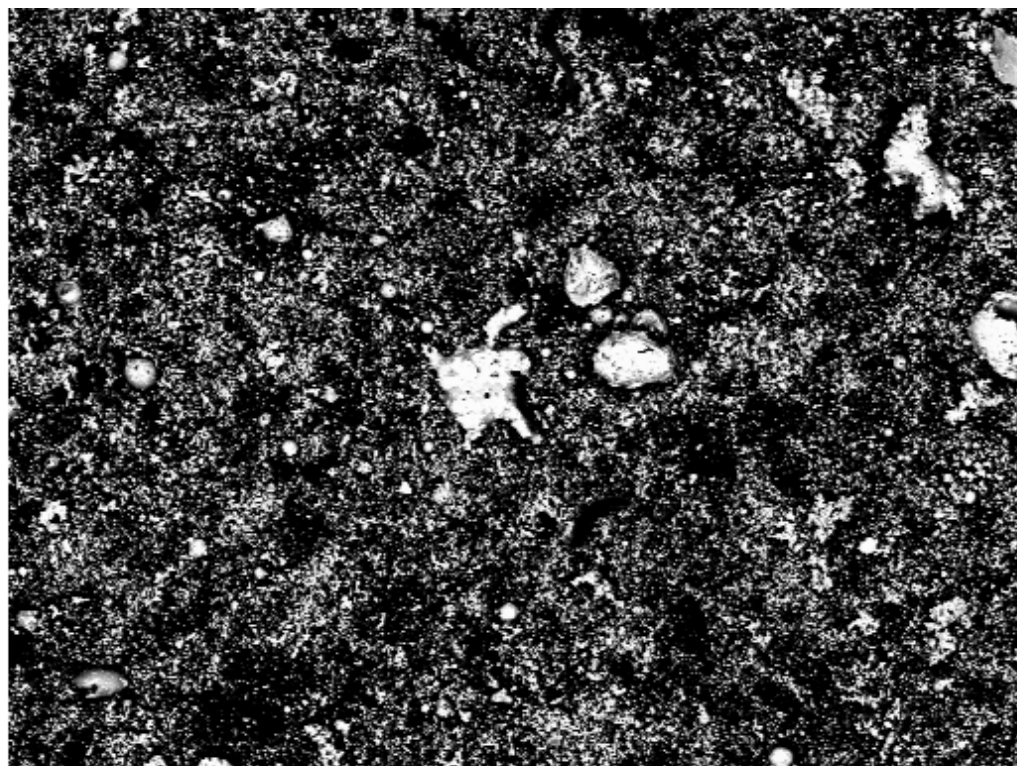


400µm

Electron Image 1

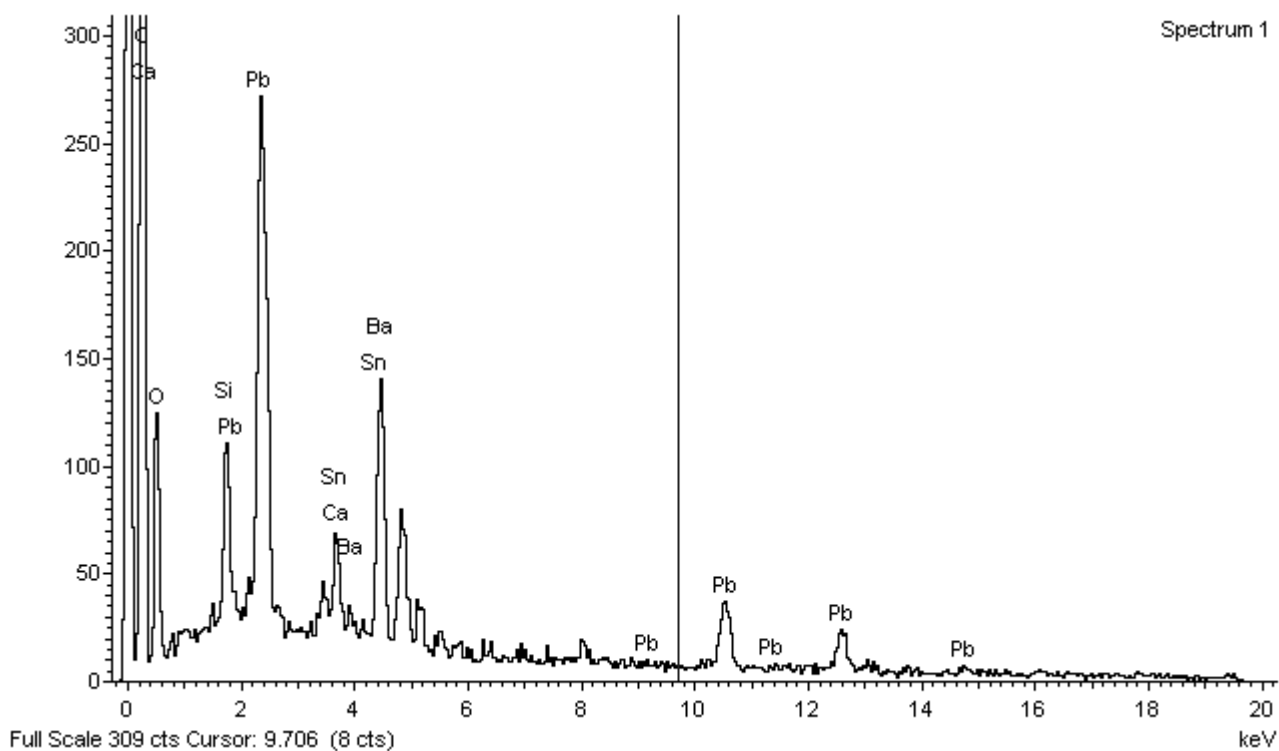


Amostra 17

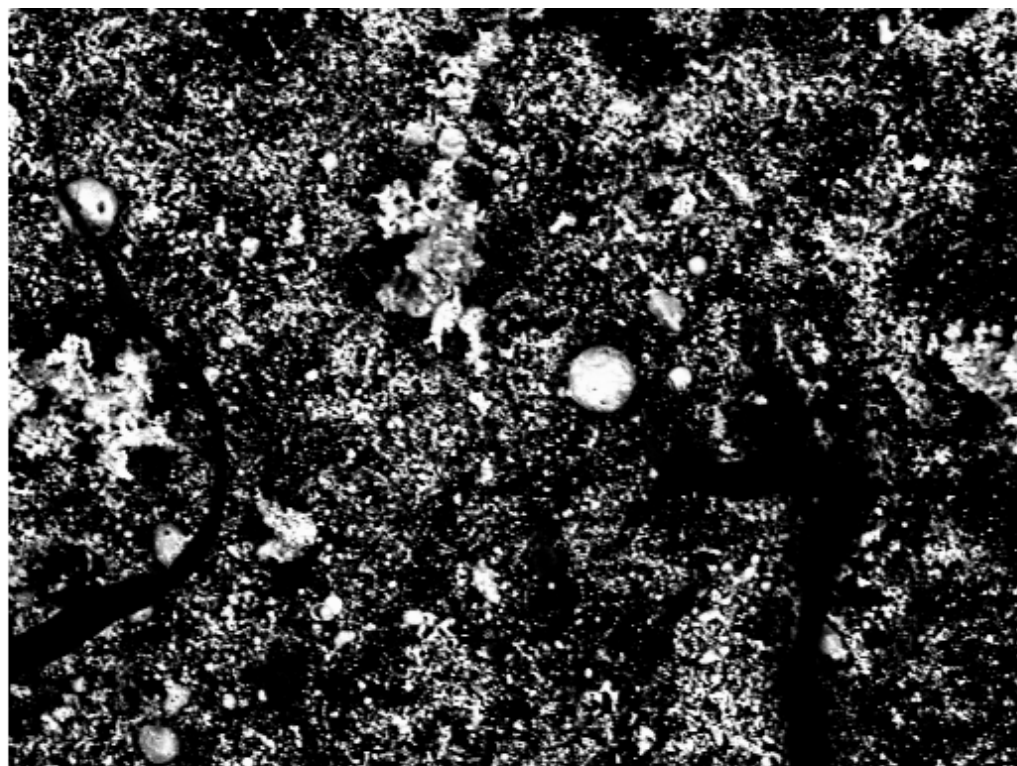


400µm

Electron Image 1

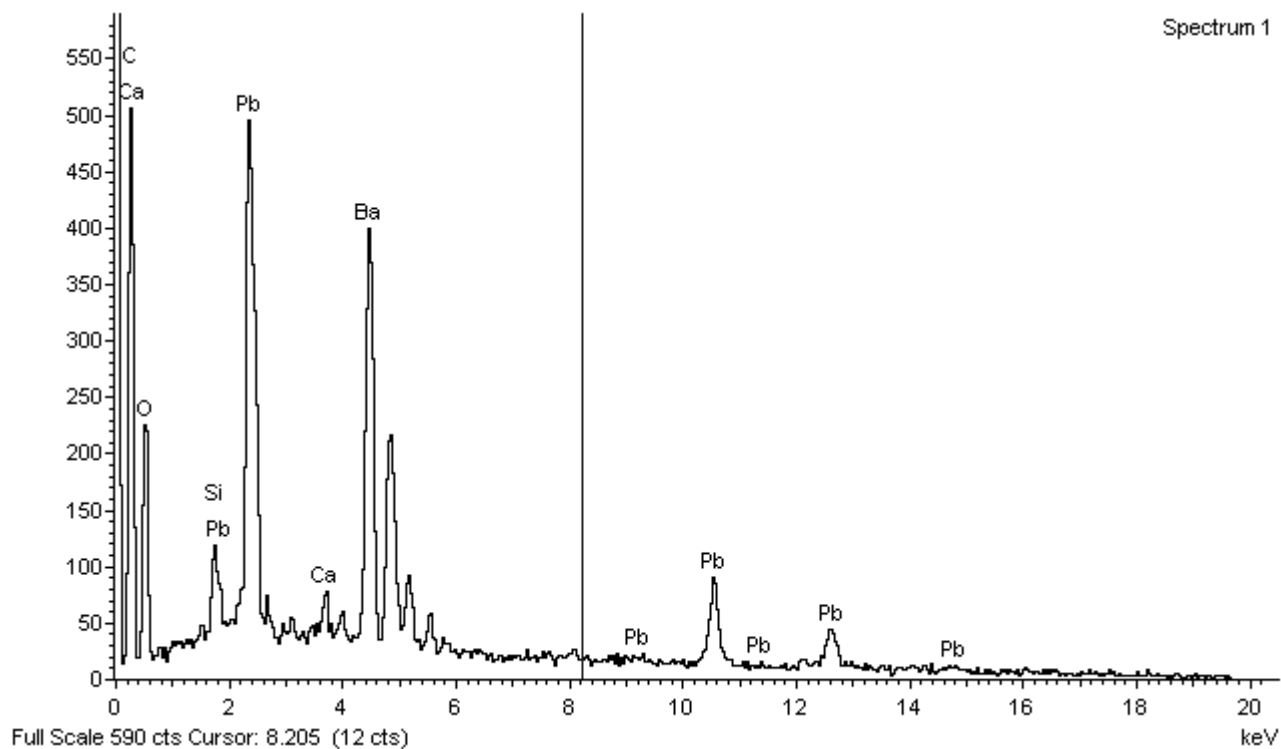


Amostra 17

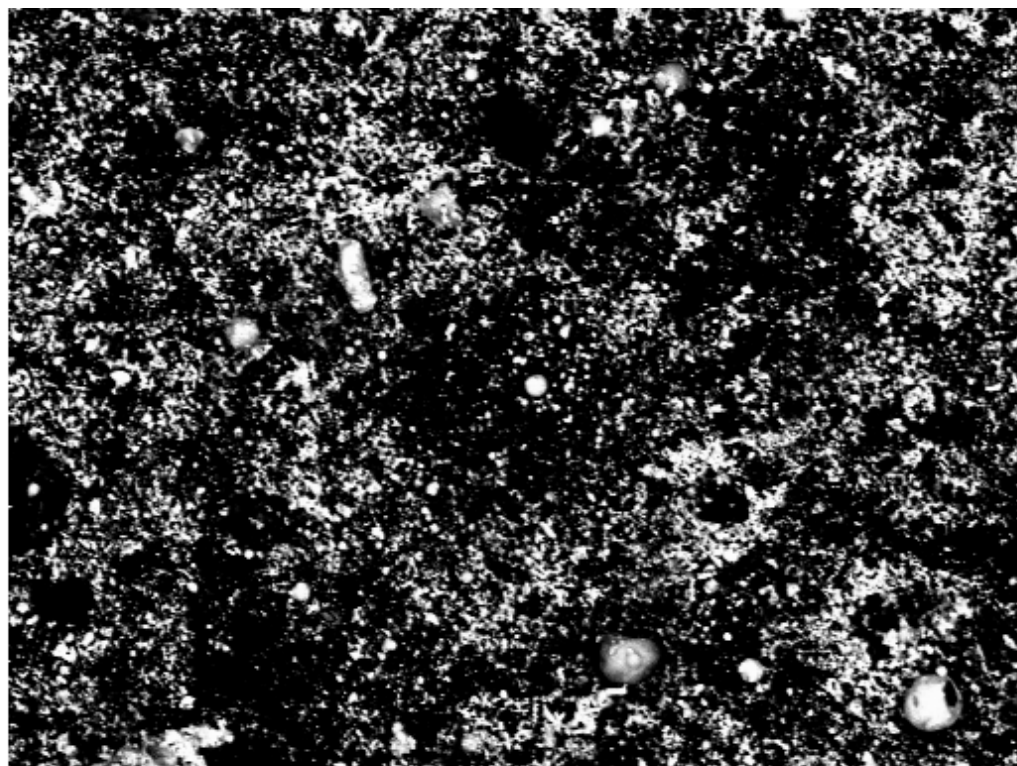


200µm

Electron Image 1

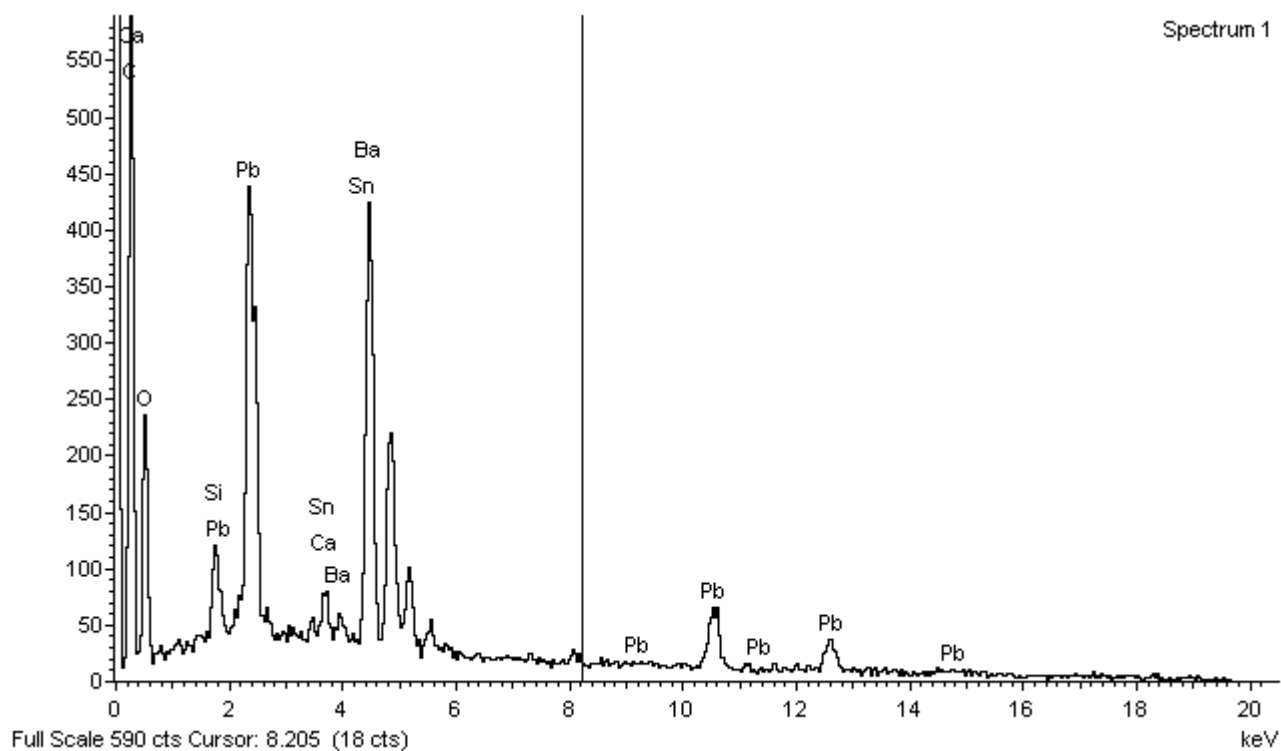


Amostra 17

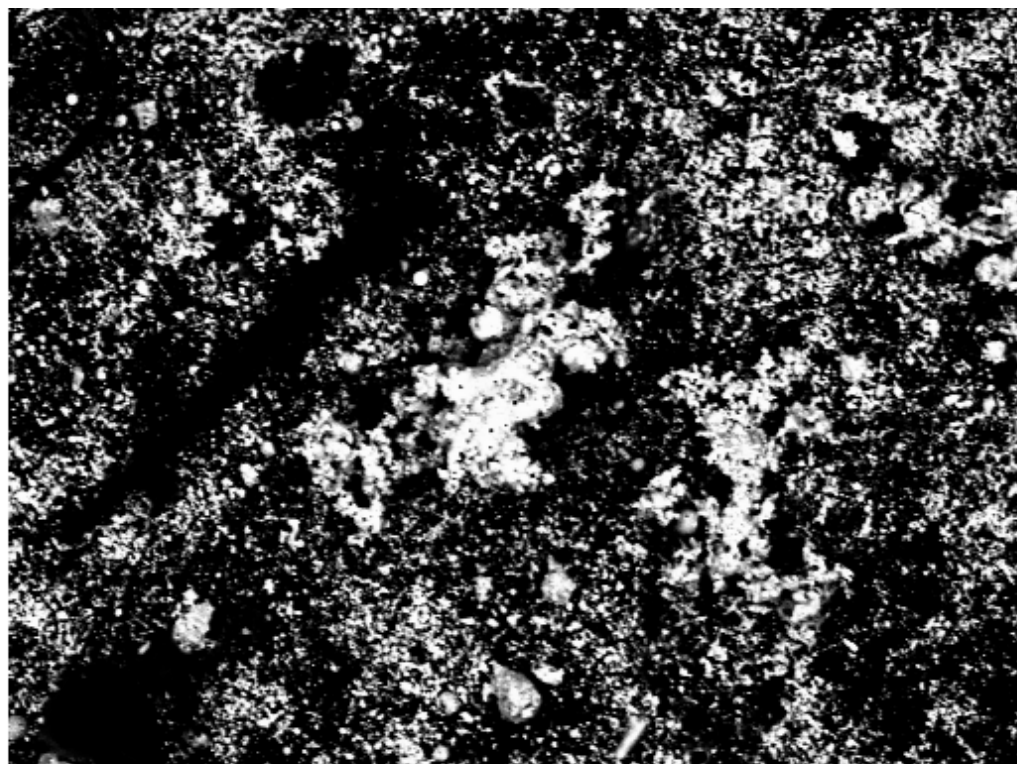


200µm

Electron Image 1

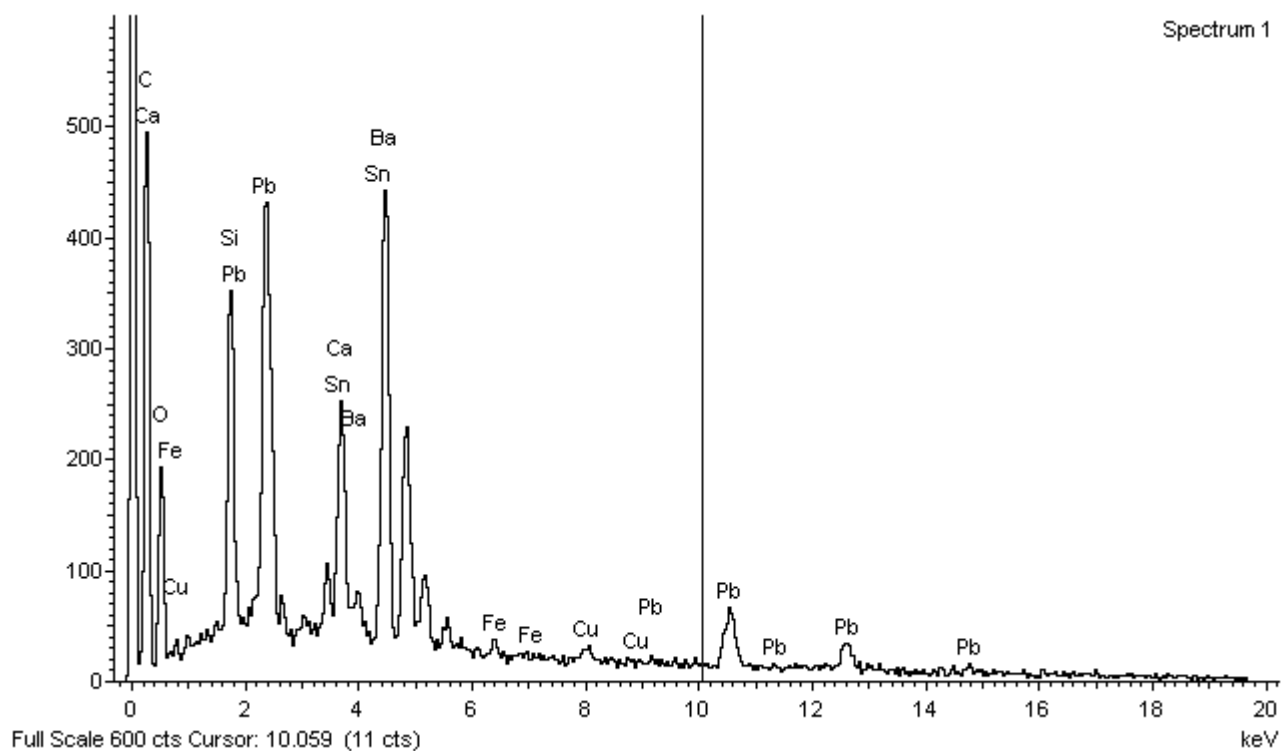


Amostra 17

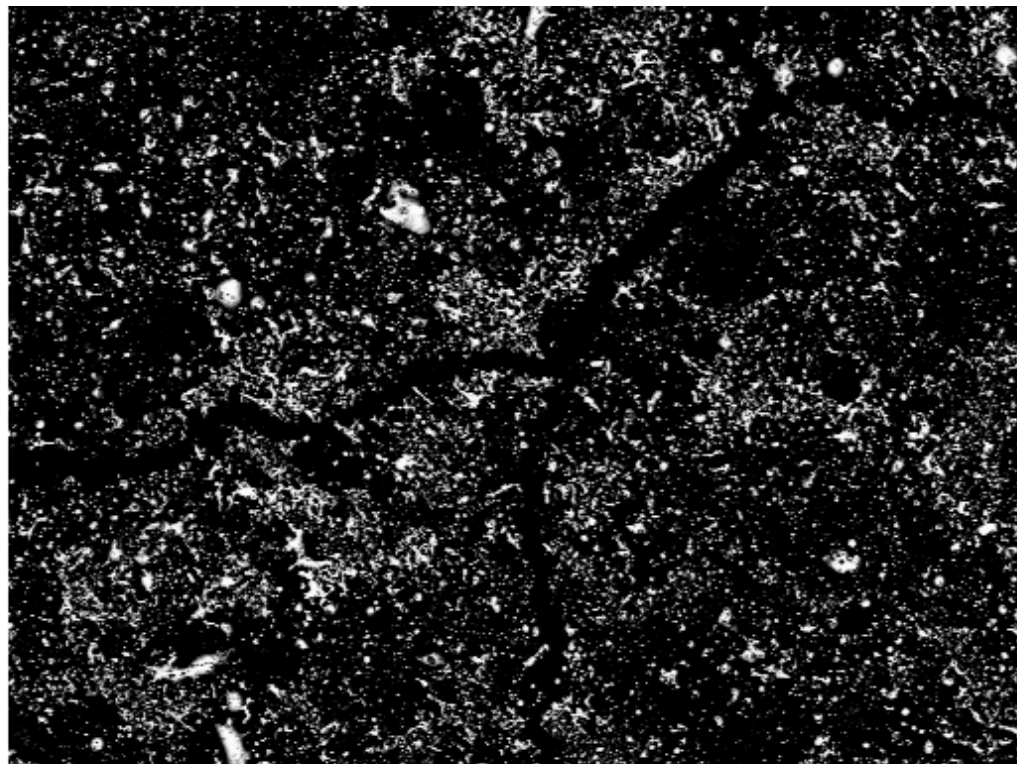


200µm

Electron Image 1

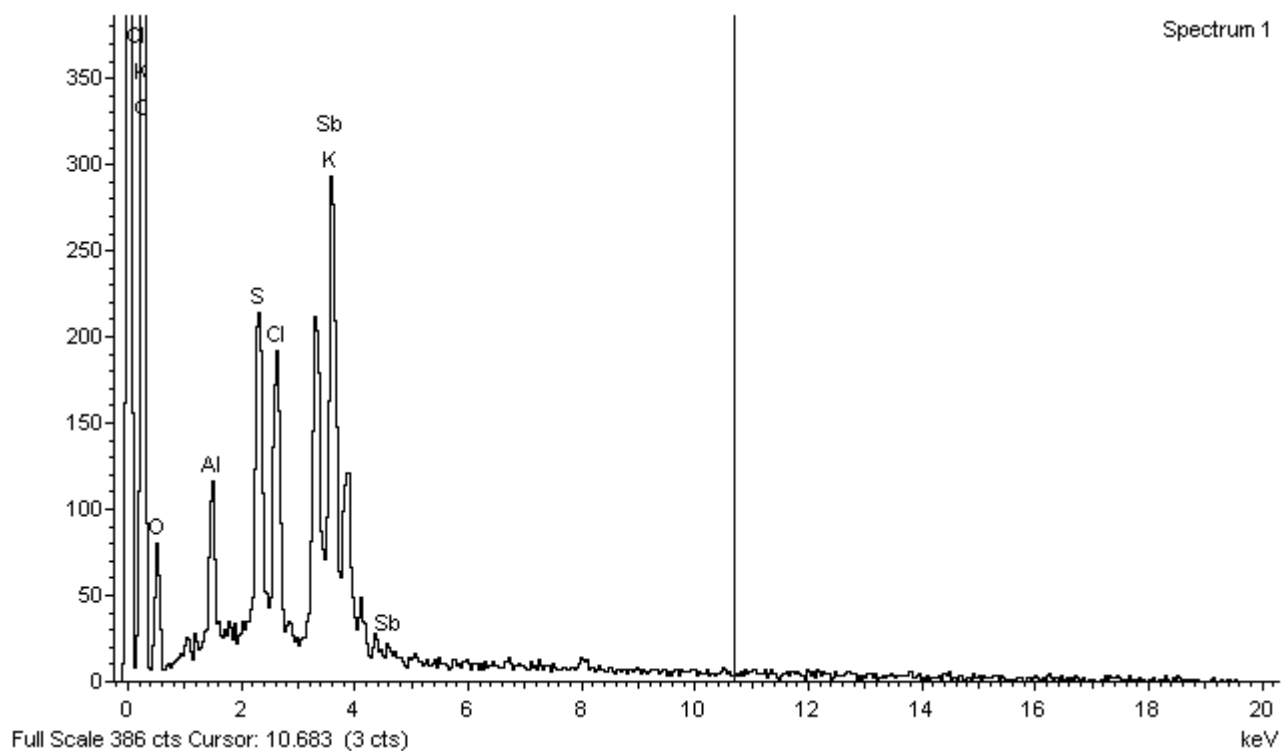


Amostra 18

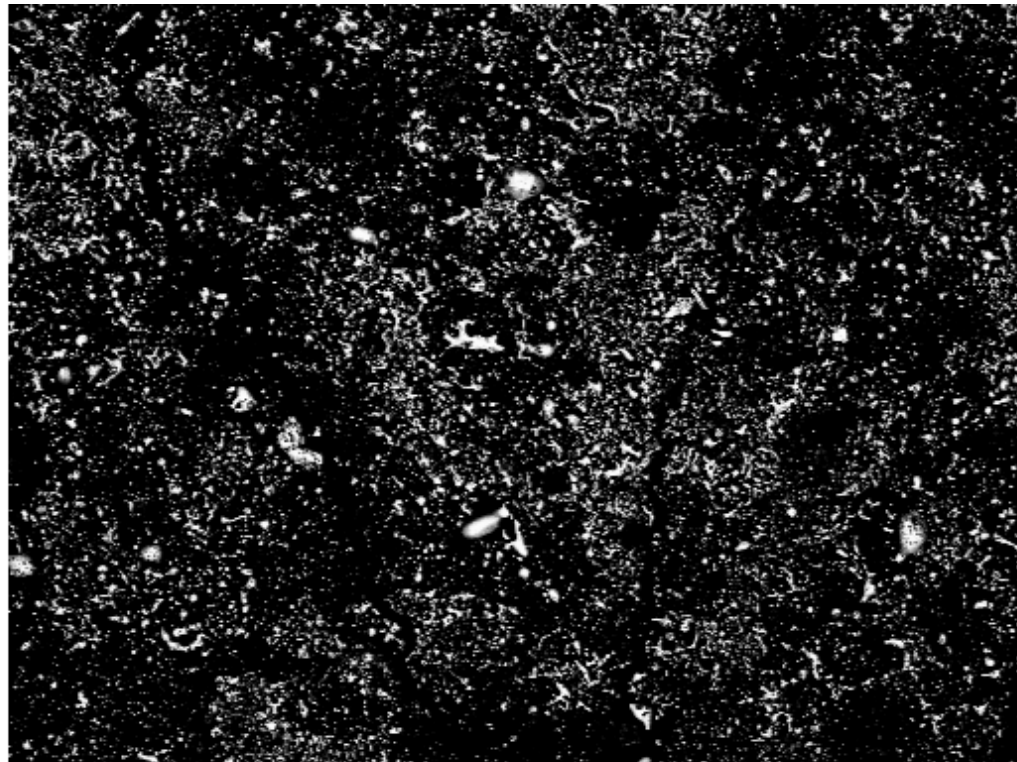


400µm

Electron Image 1

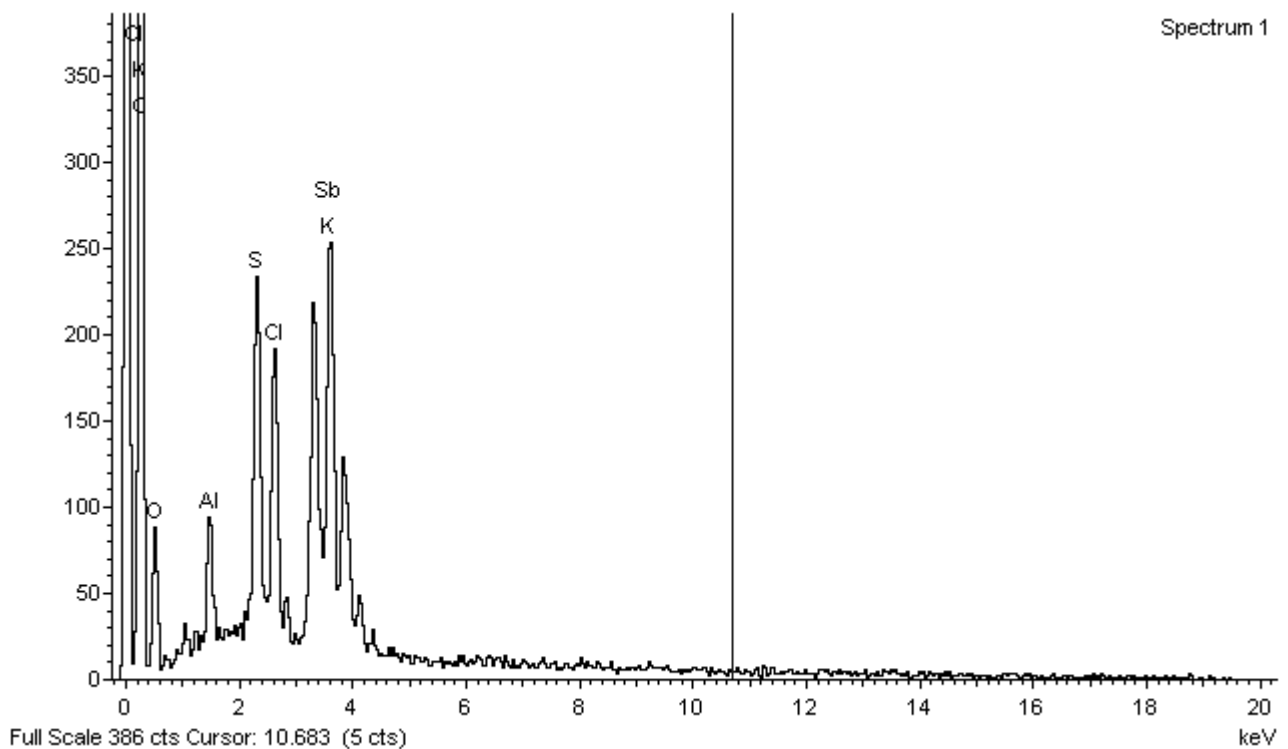


Amostra 18

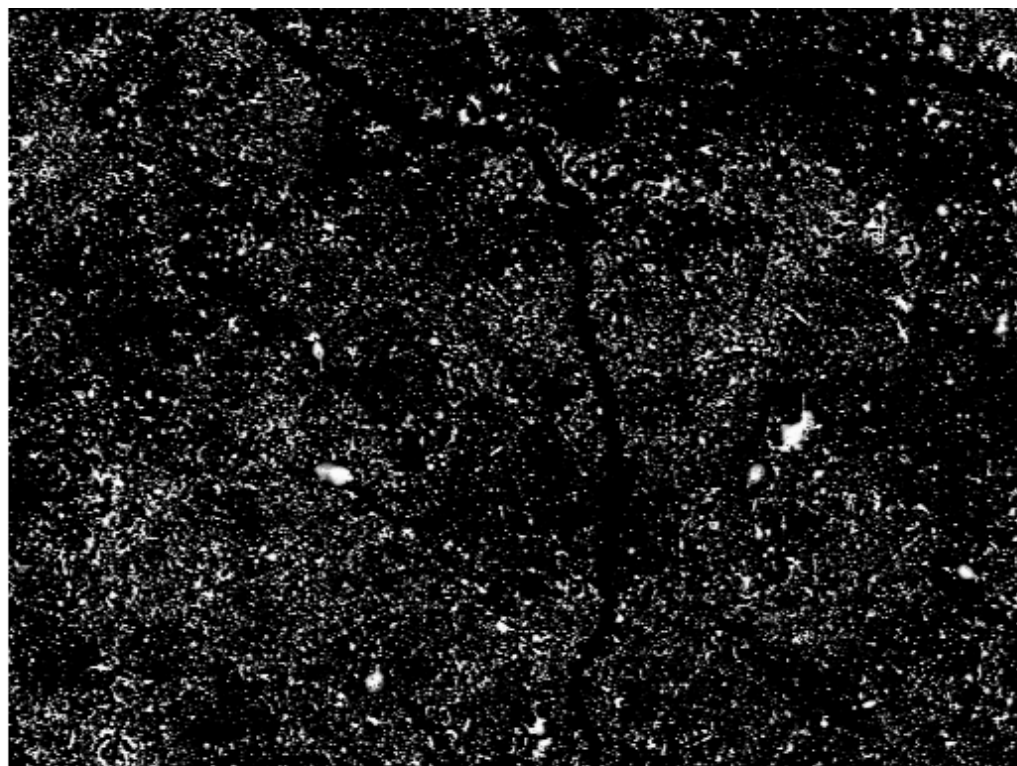


400µm

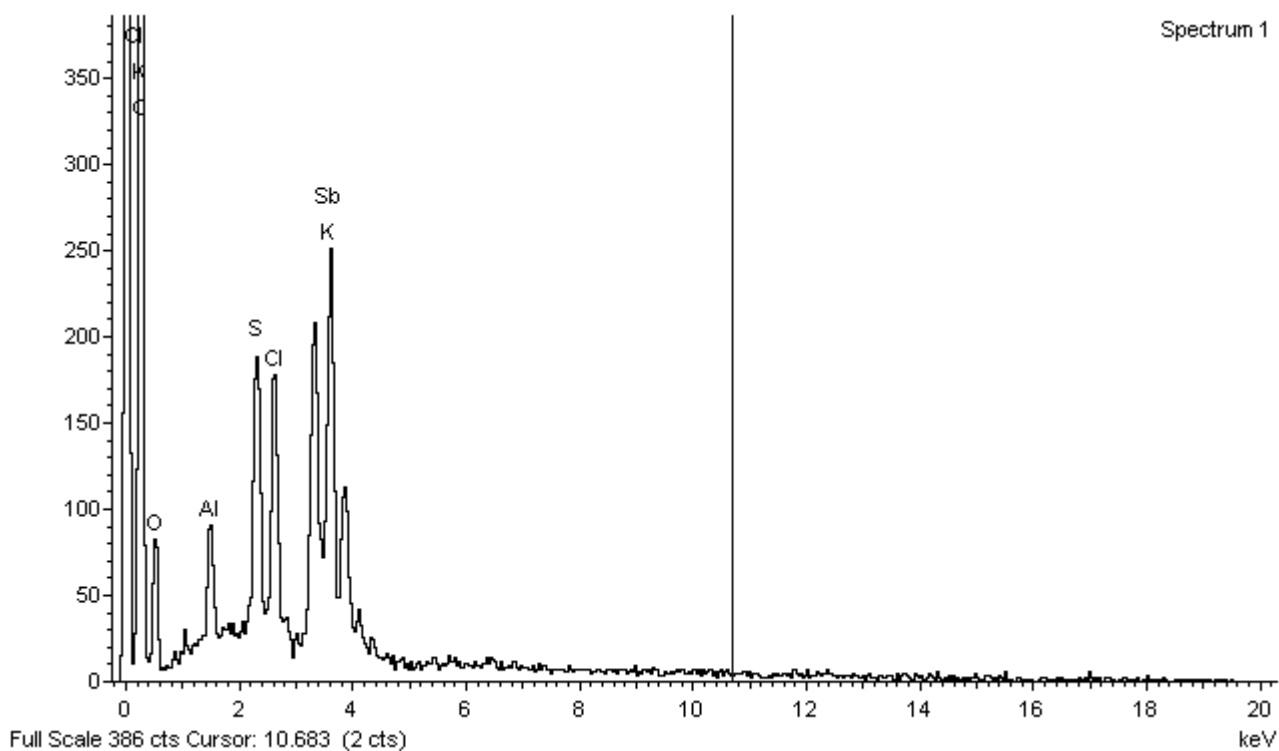
Electron Image 1



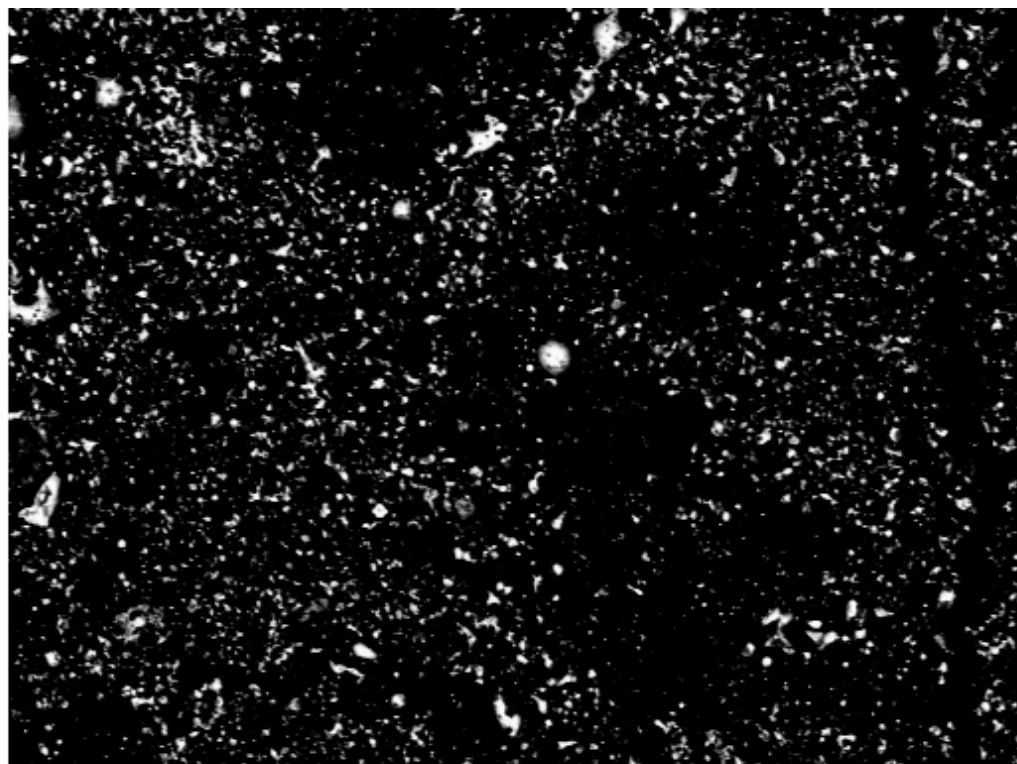
Amostra 18



Electron Image 1

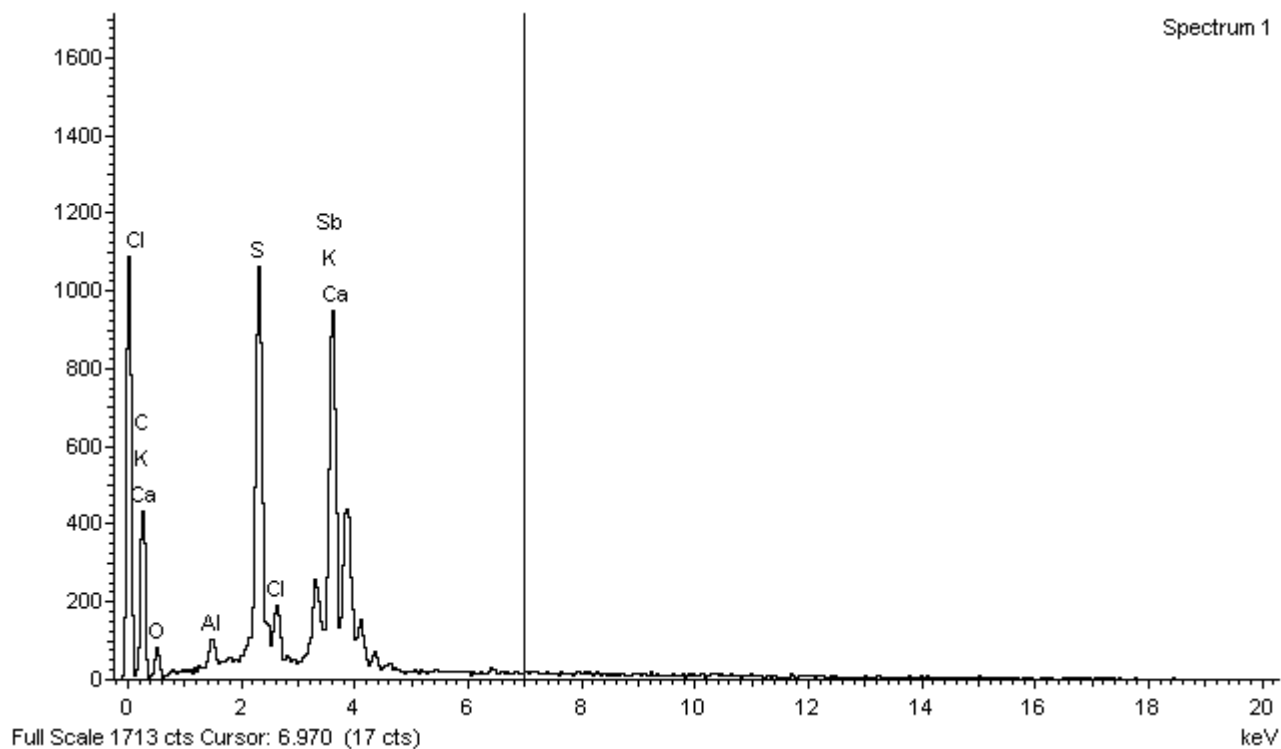


Amostra 18

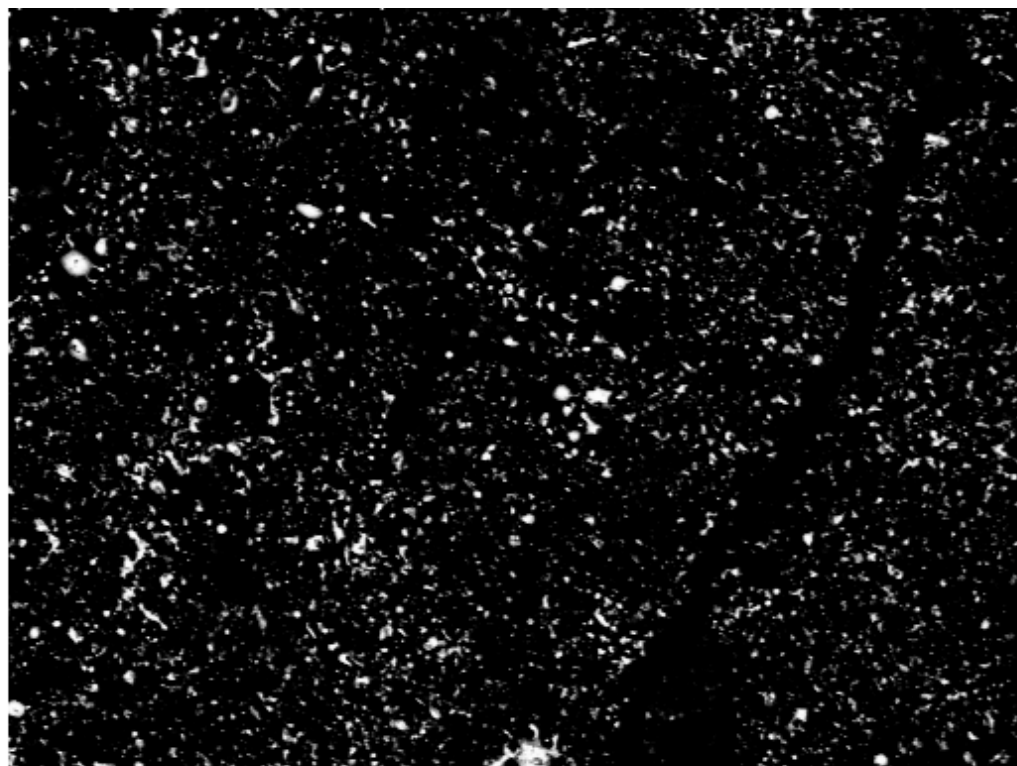


200µm

Electron Image 1

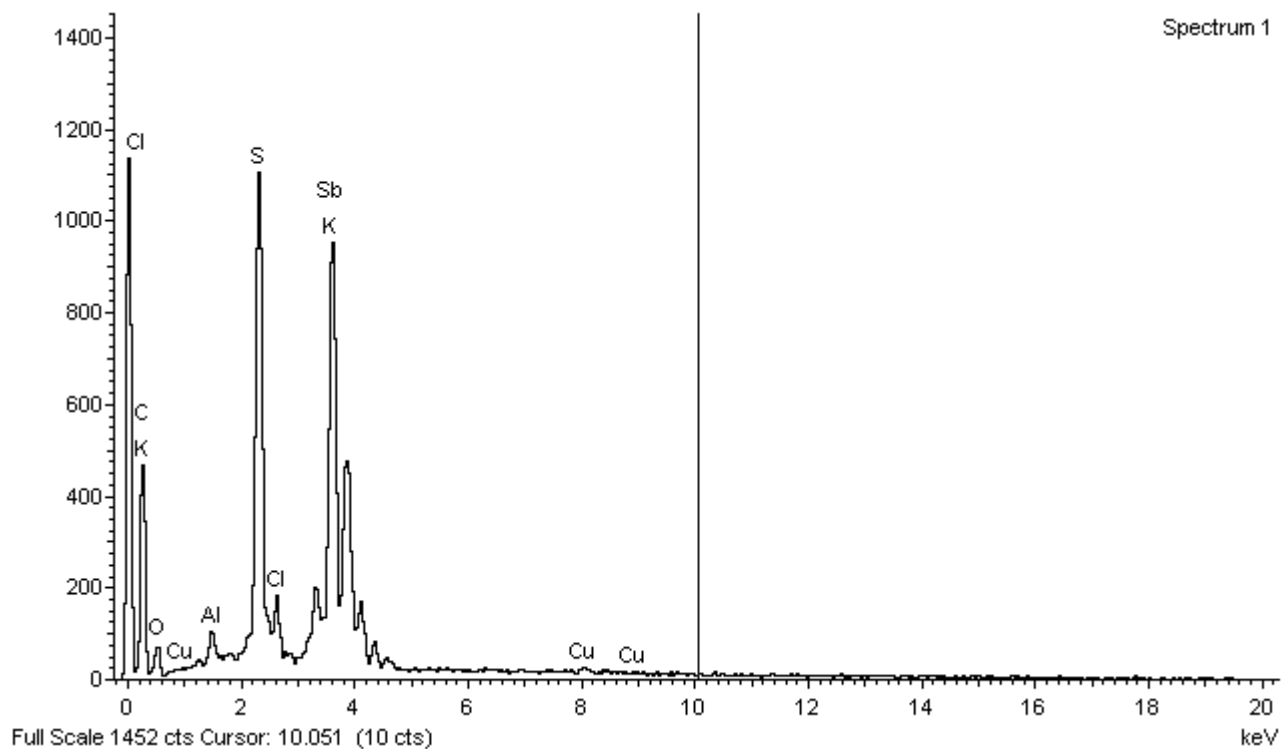


Amostra 18

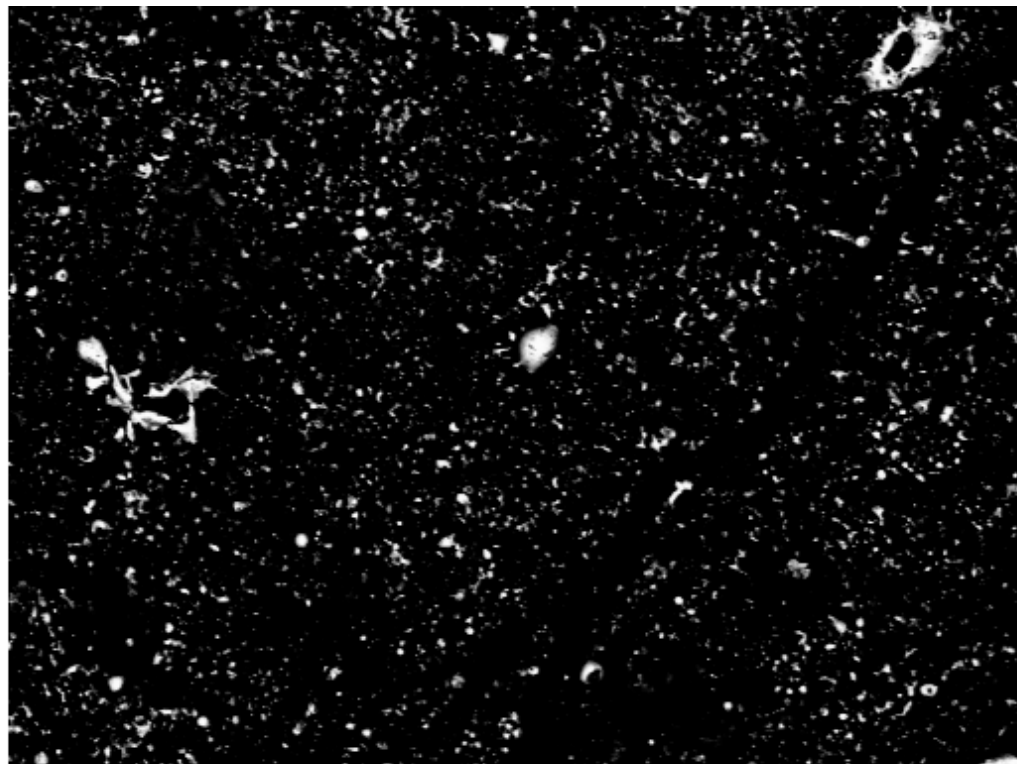


200µm

Electron Image 1

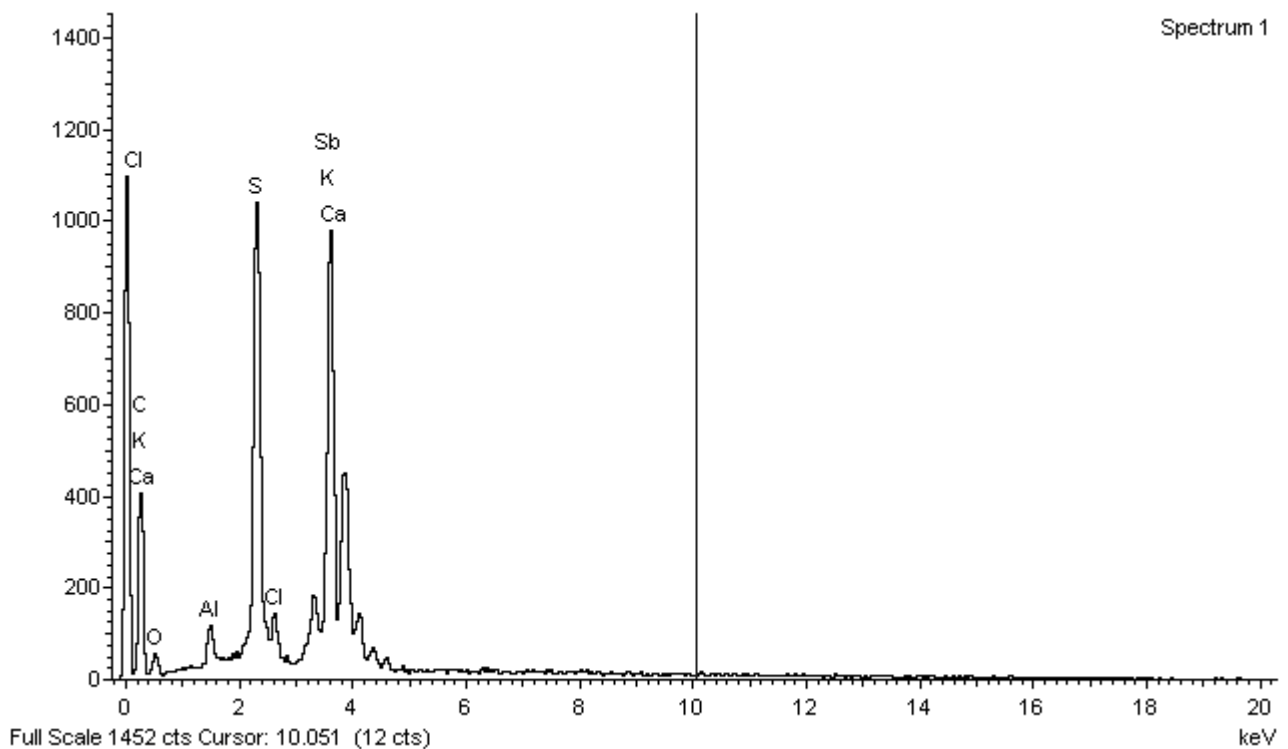


Amostra 18

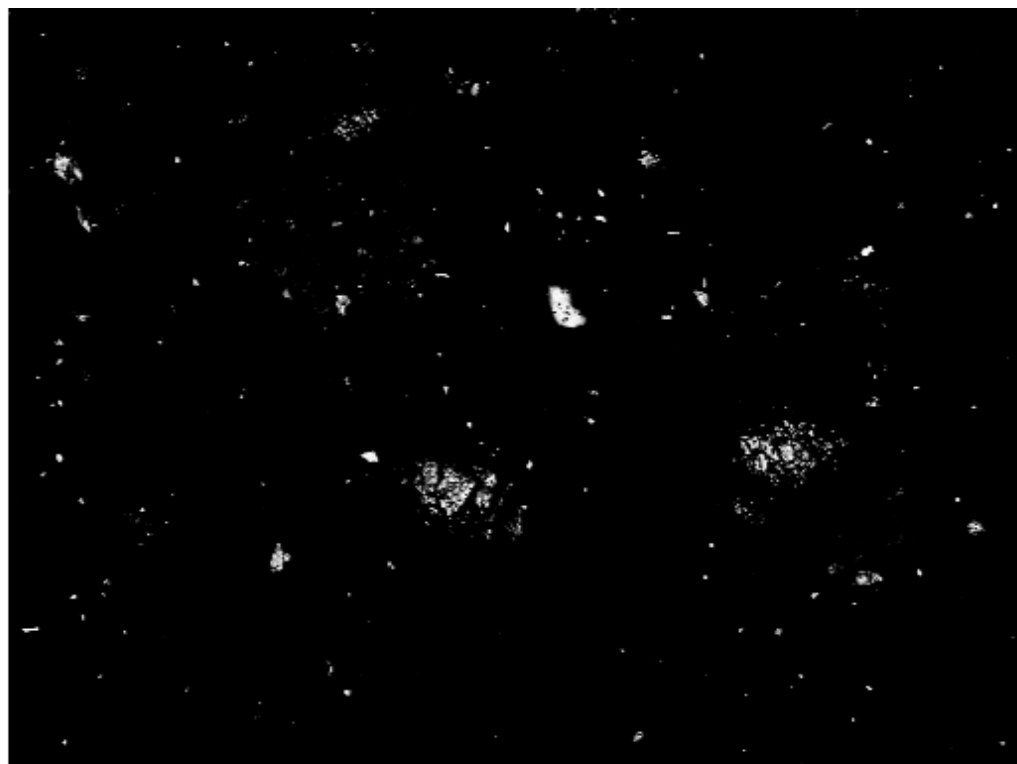


200µm

Electron Image 1

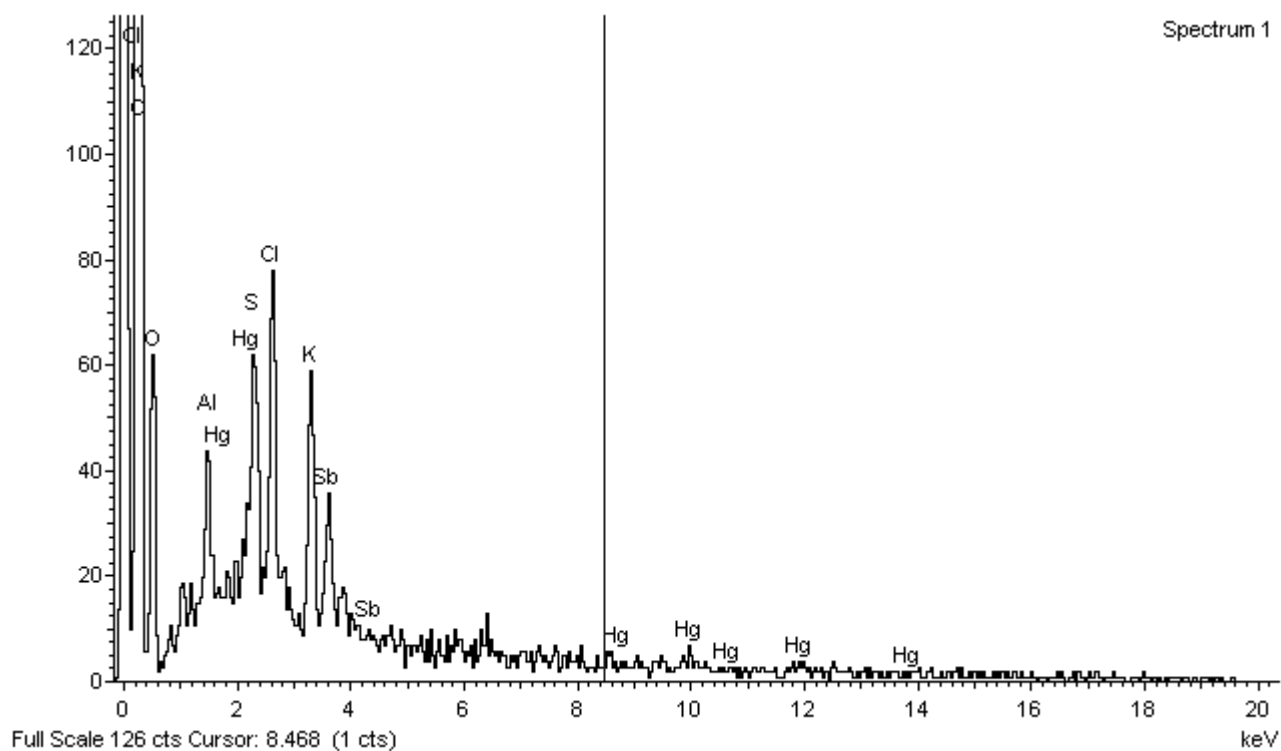


Amostra 19

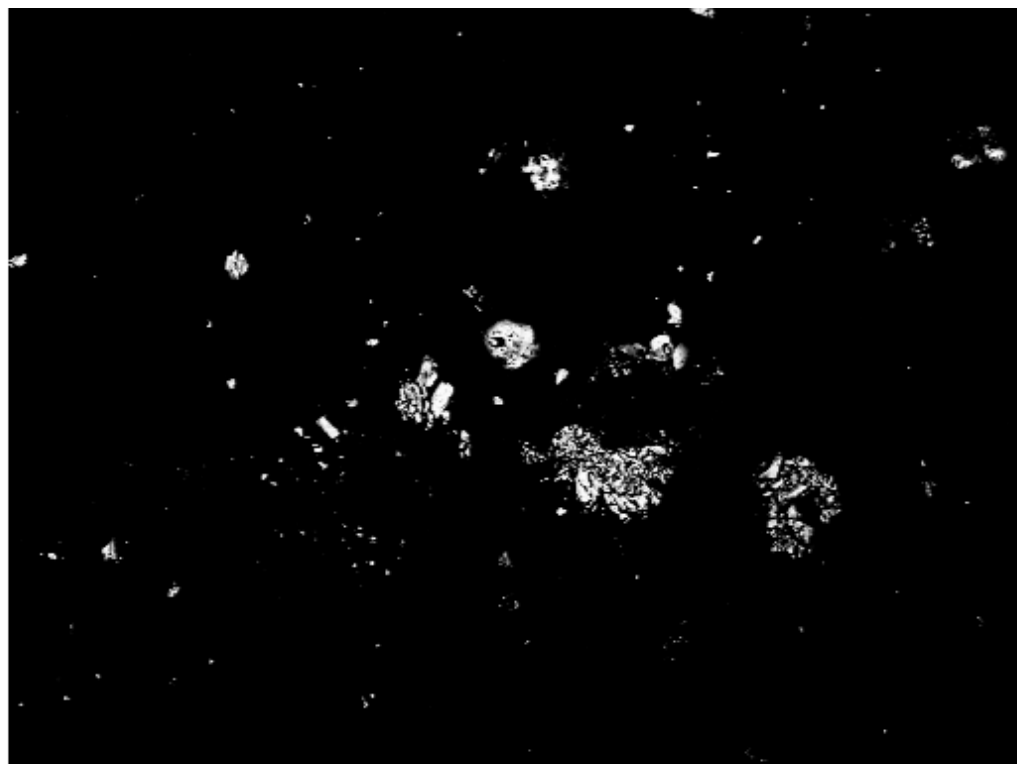


400µm

Electron Image 1

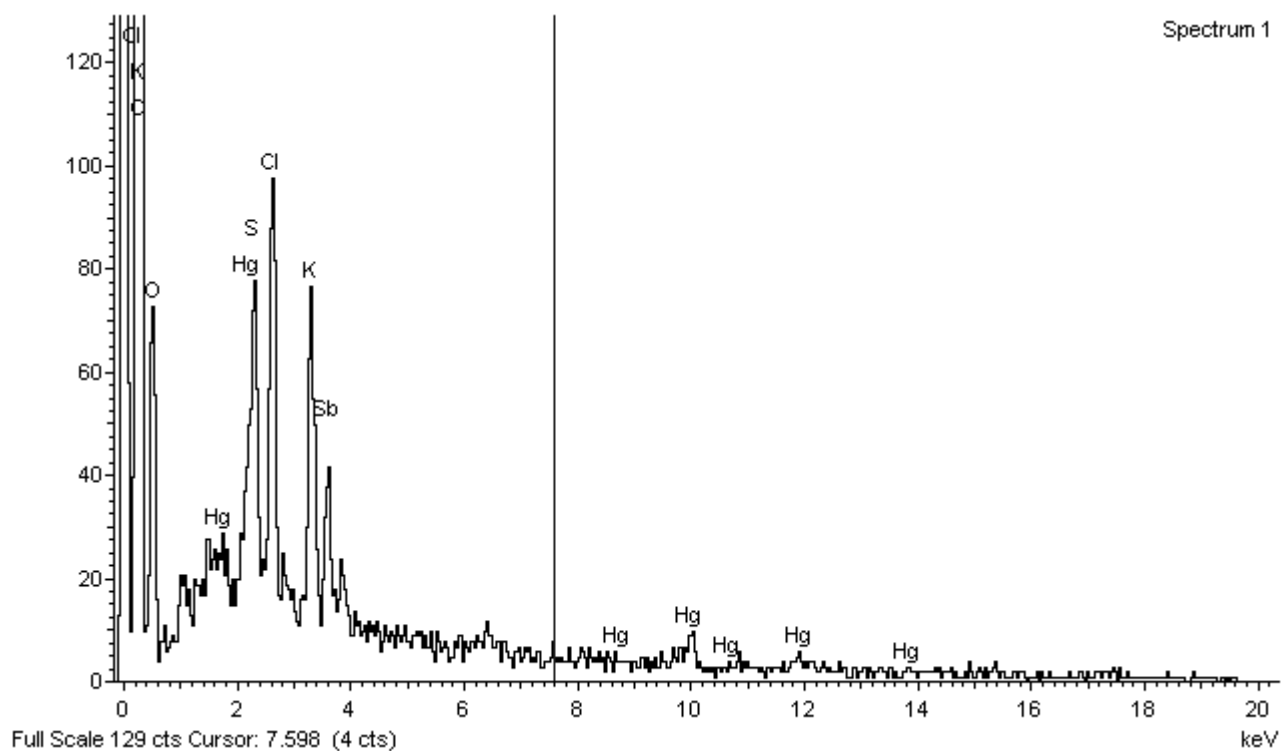


Amostra 19

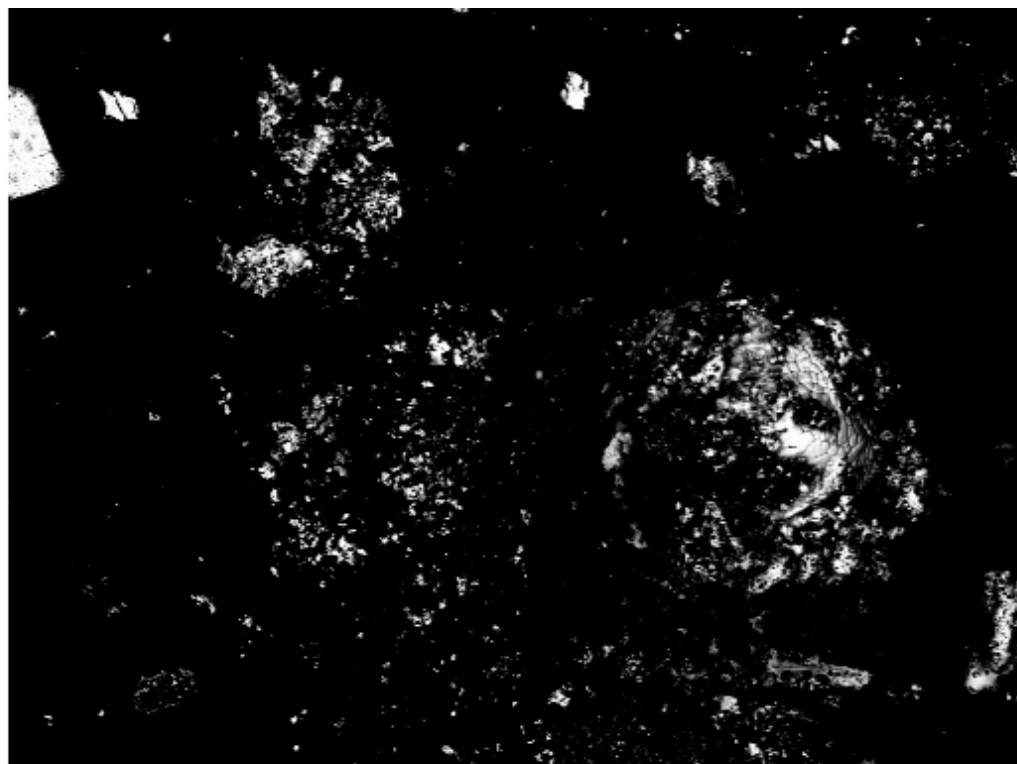


400µm

Electron Image 1

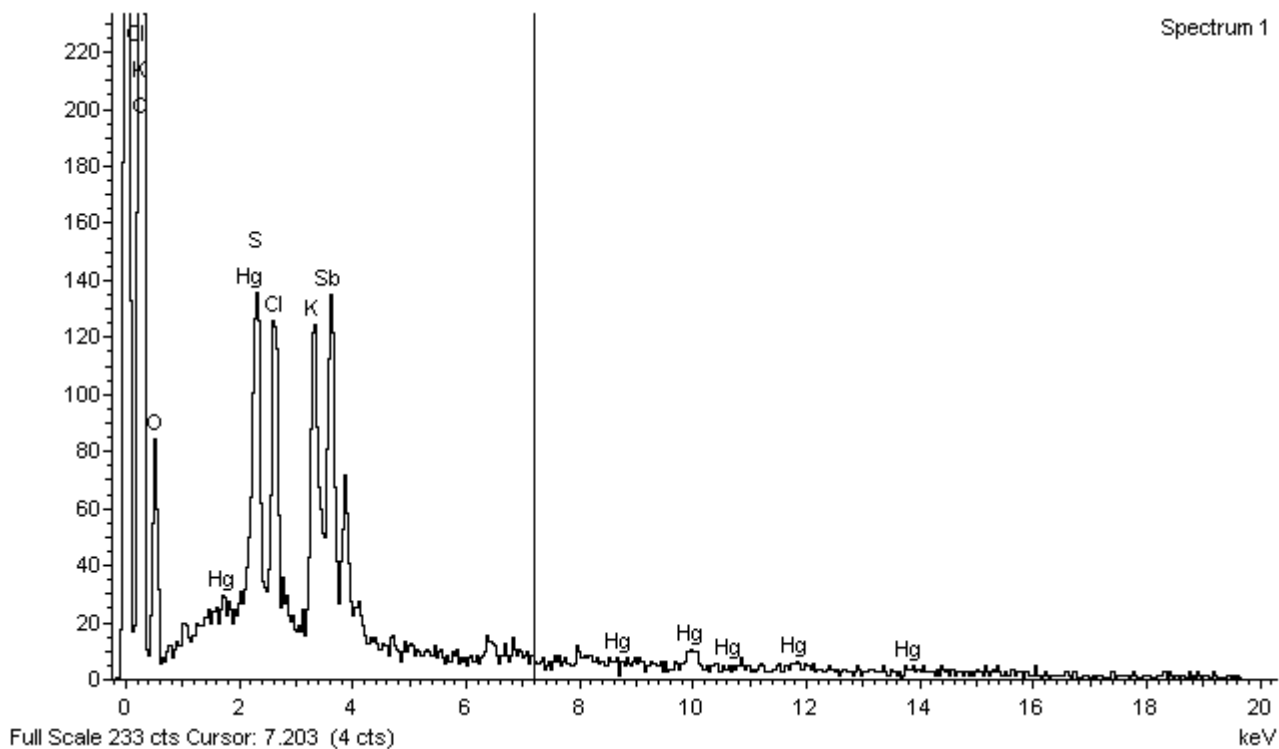


Amostra 19

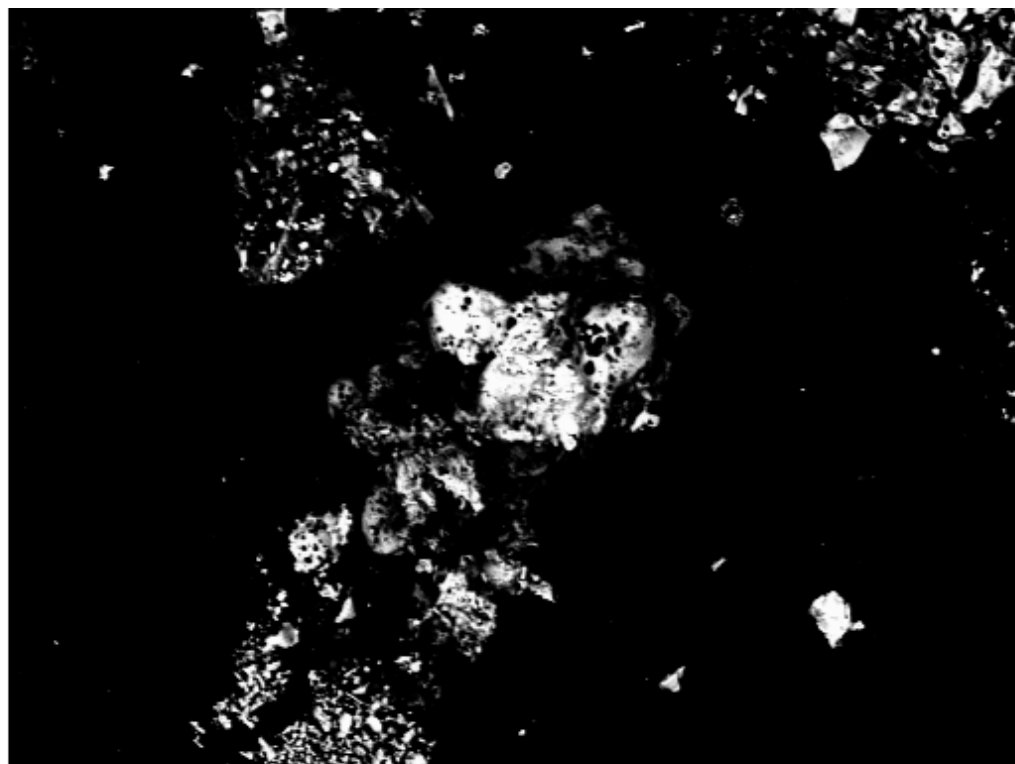


400µm

Electron Image 1

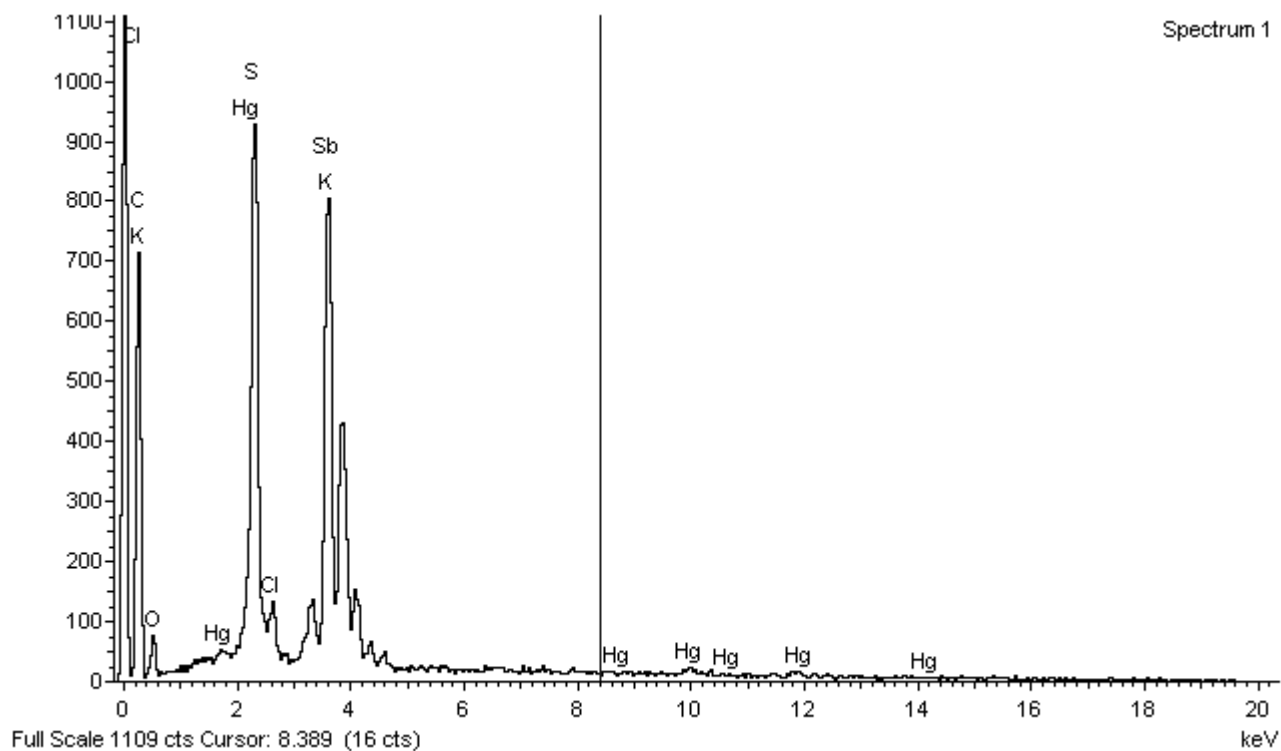


Amostra 19

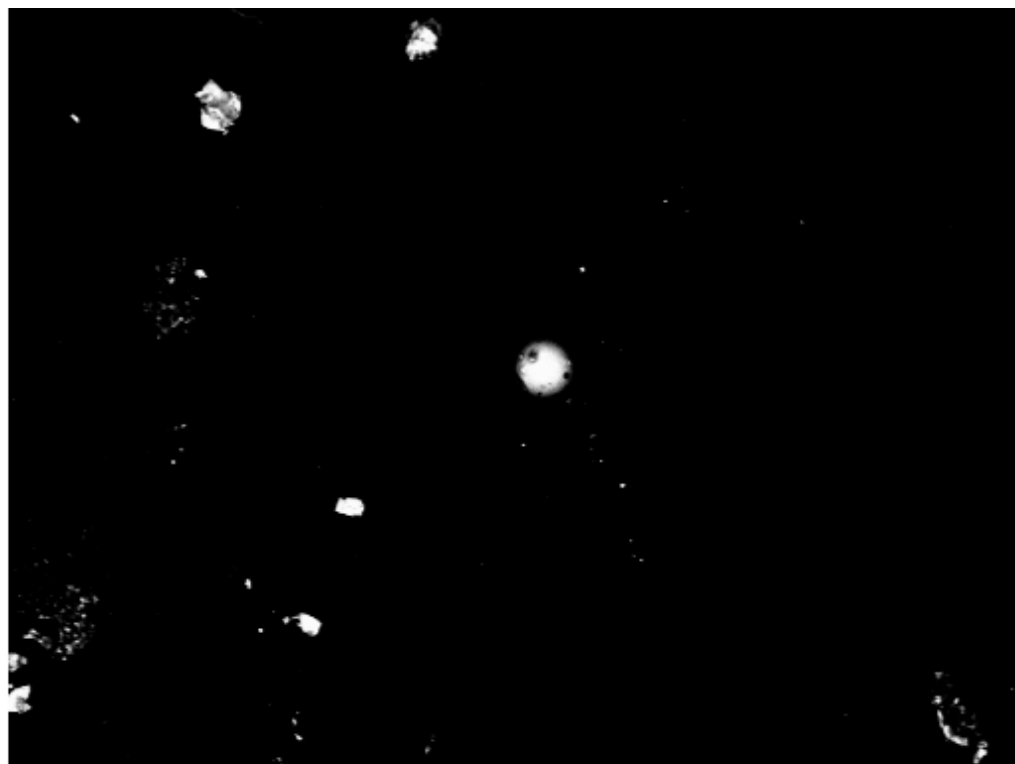


200µm

Electron Image 1

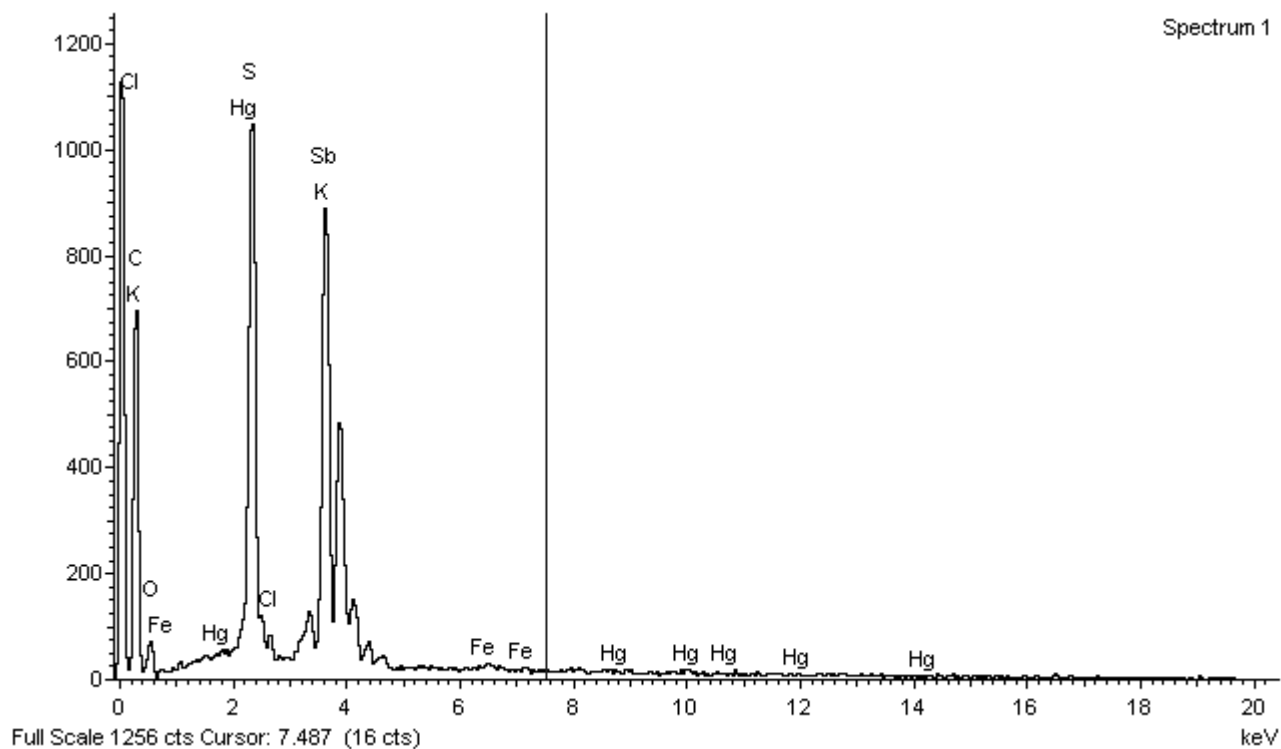


Amostra 19

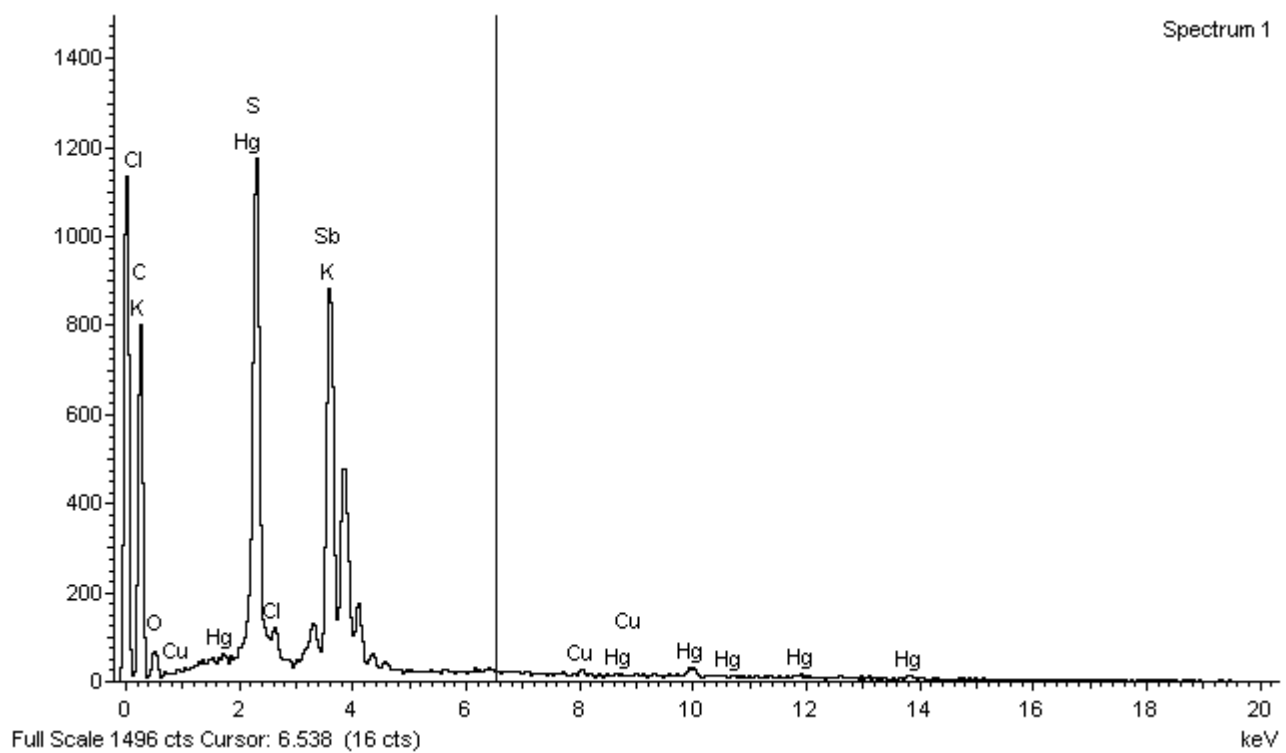
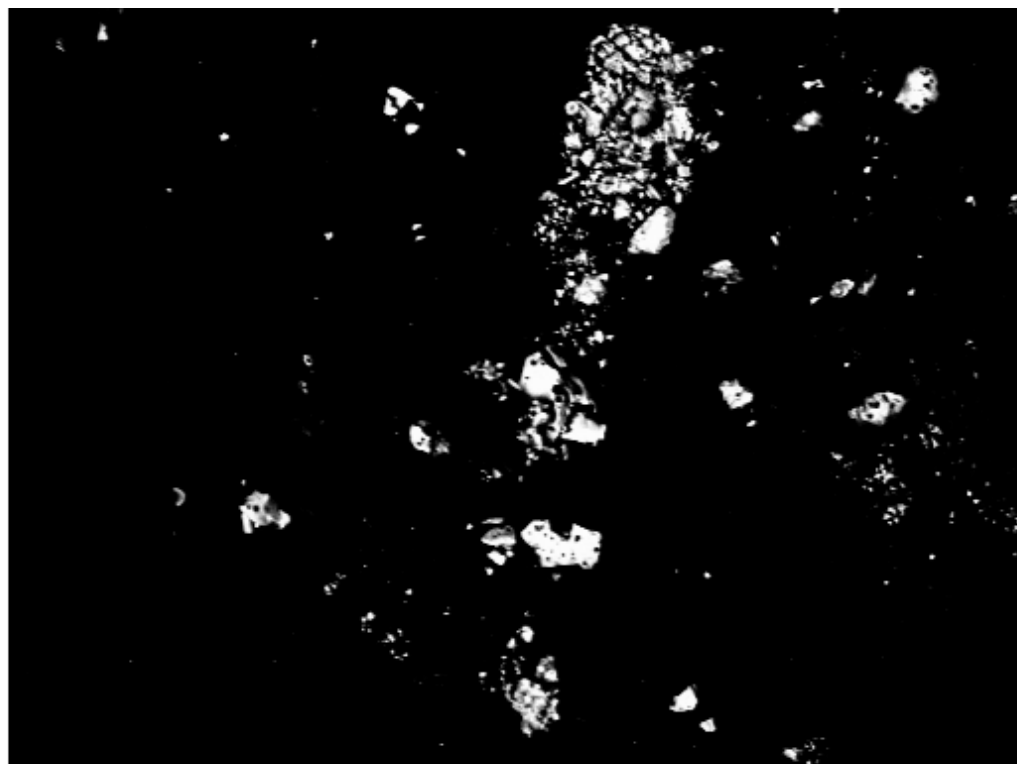


200µm

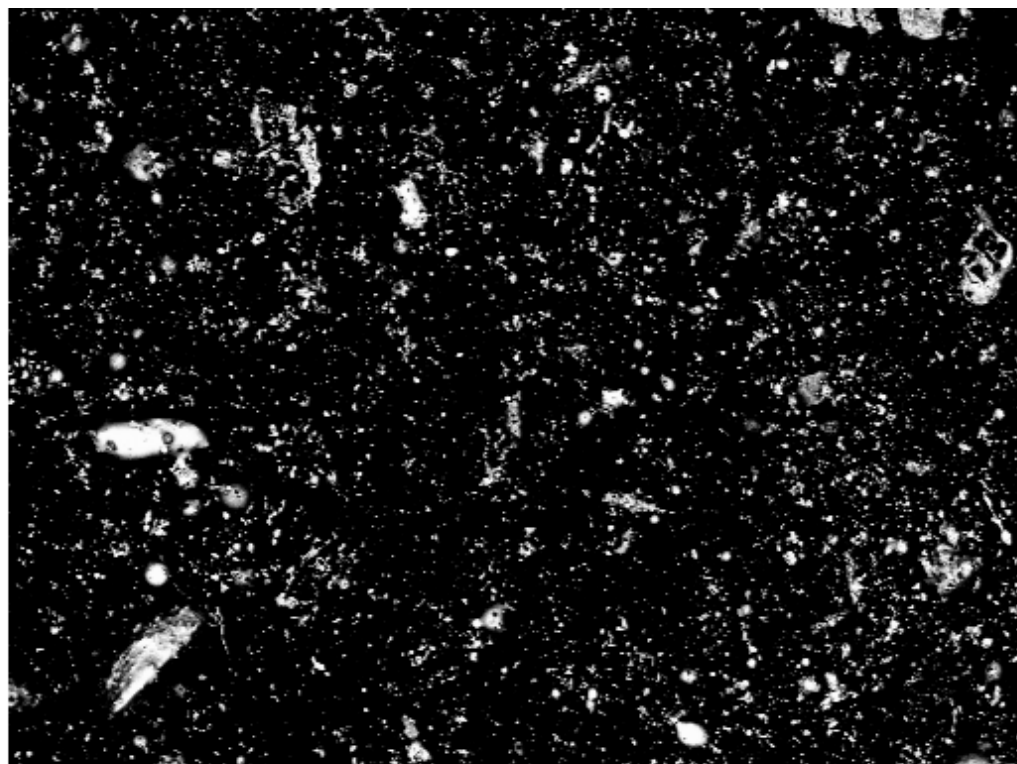
Electron Image 1



Amostra 19

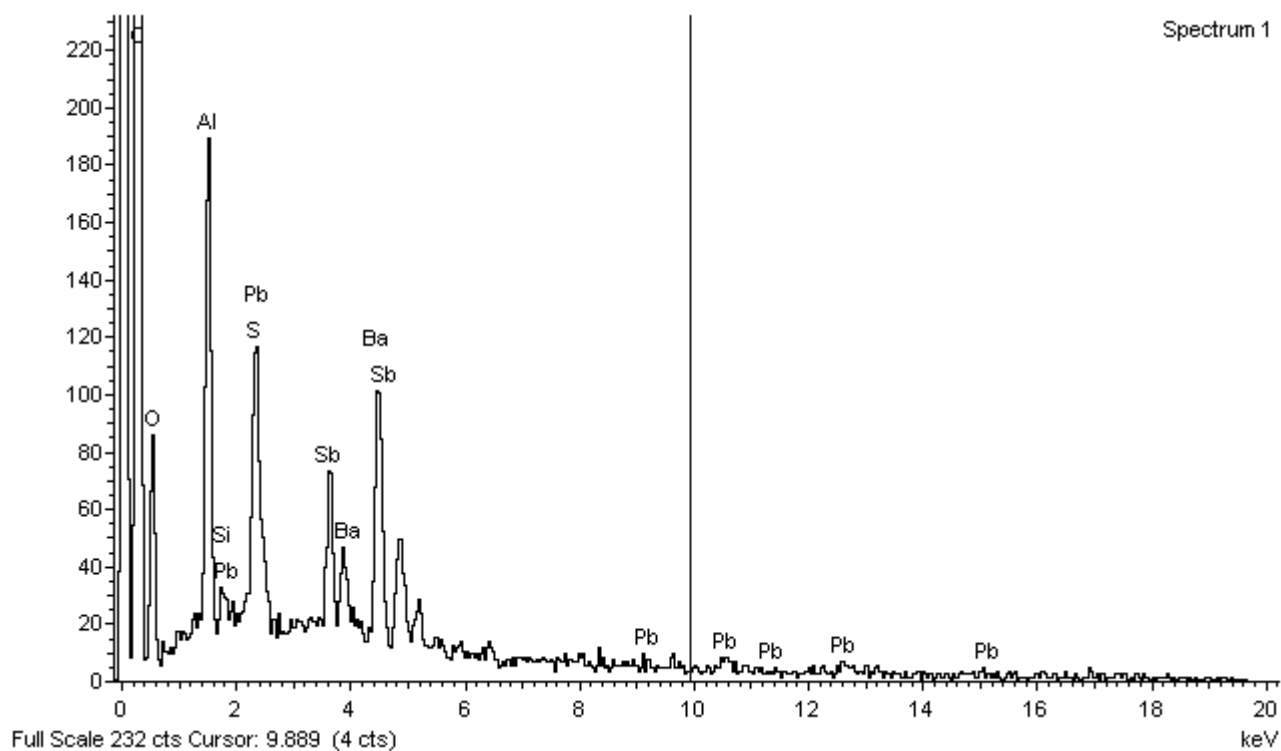


Amostra 21

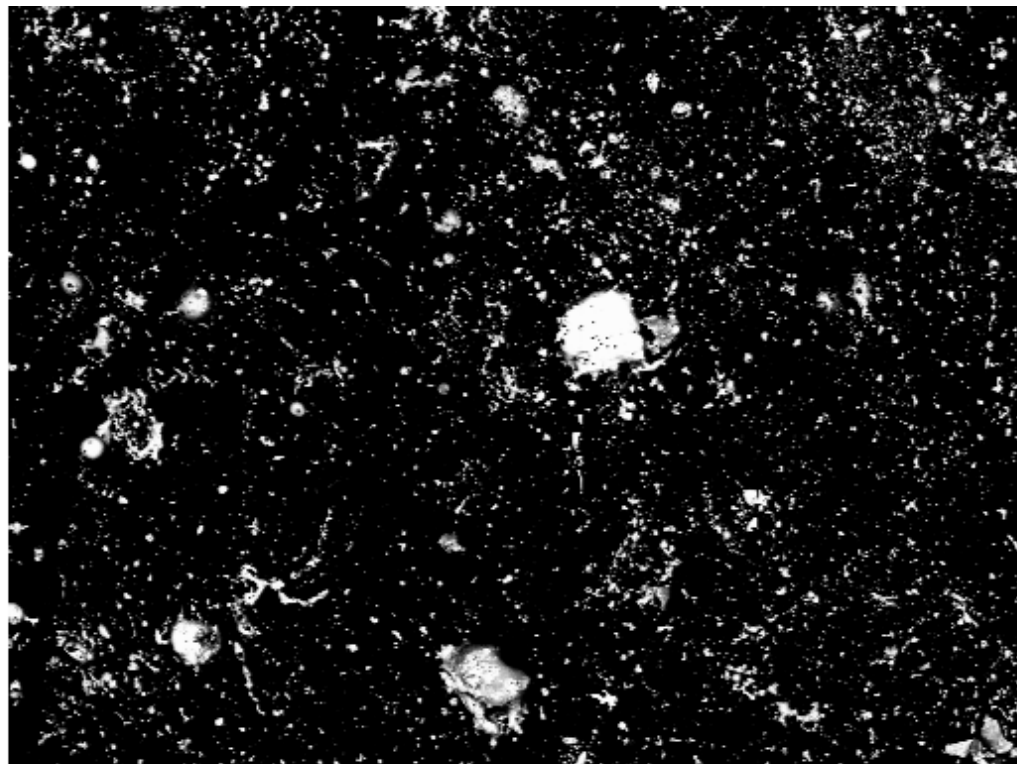


400µm

Electron Image 1

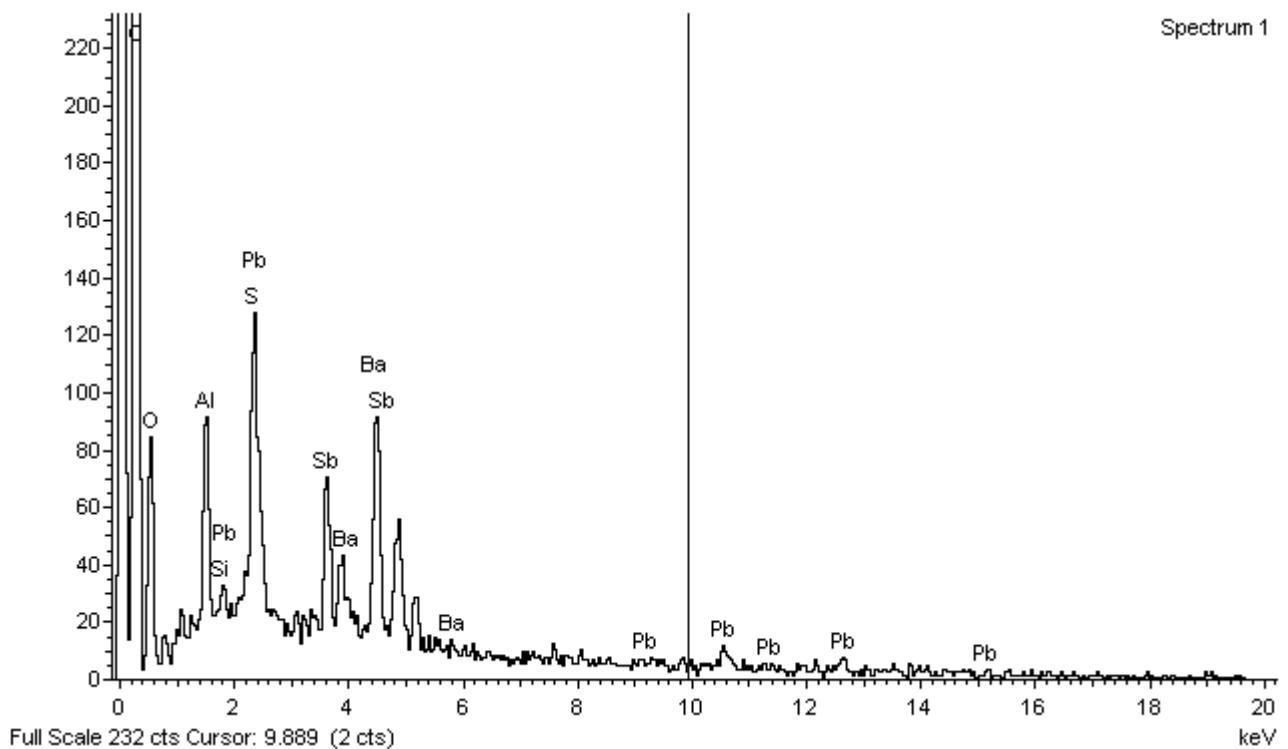


Amostra 21

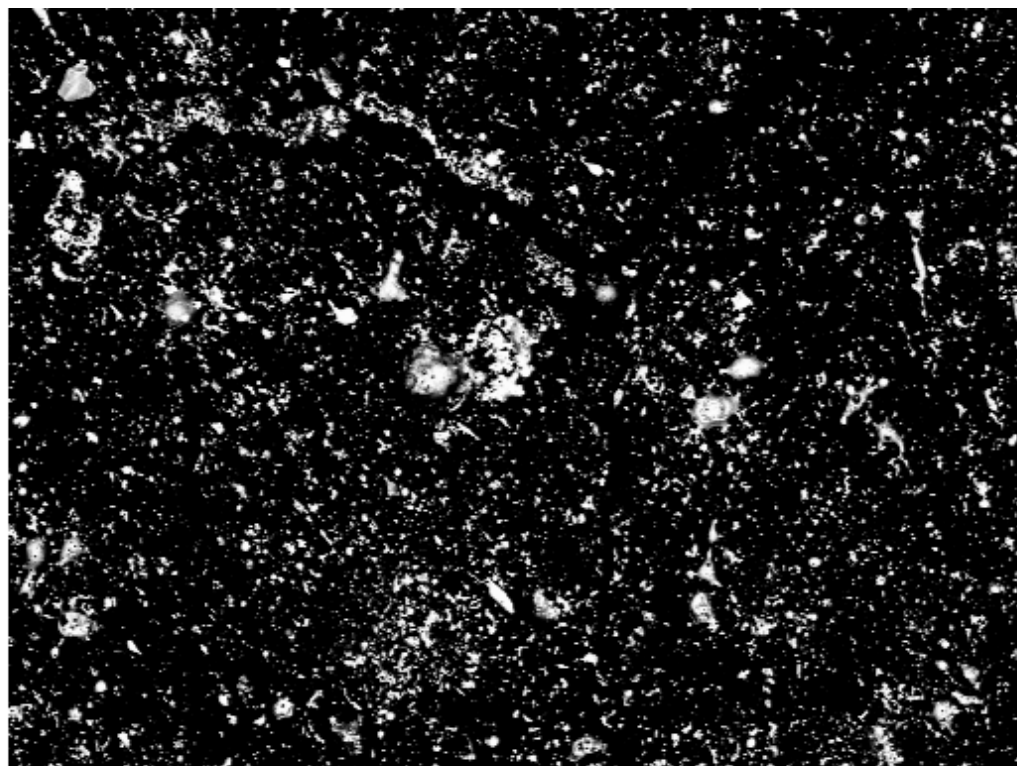


400µm

Electron Image 1

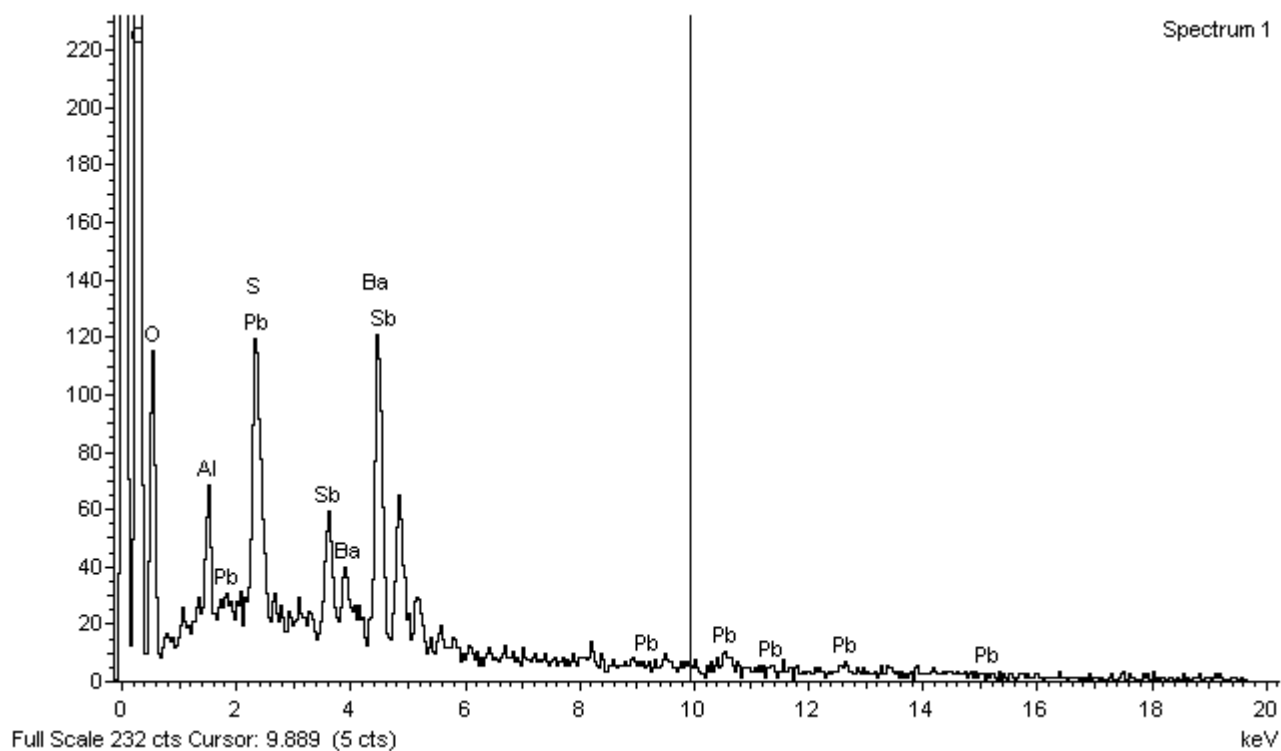


Amostra 21

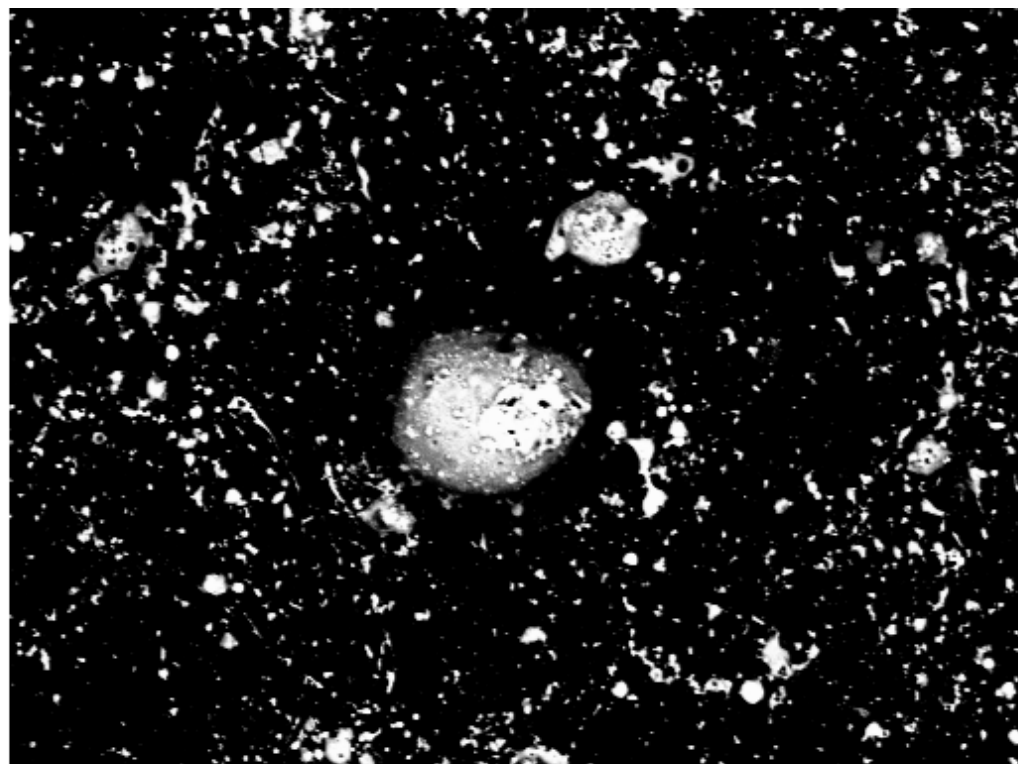


400µm

Electron Image 1

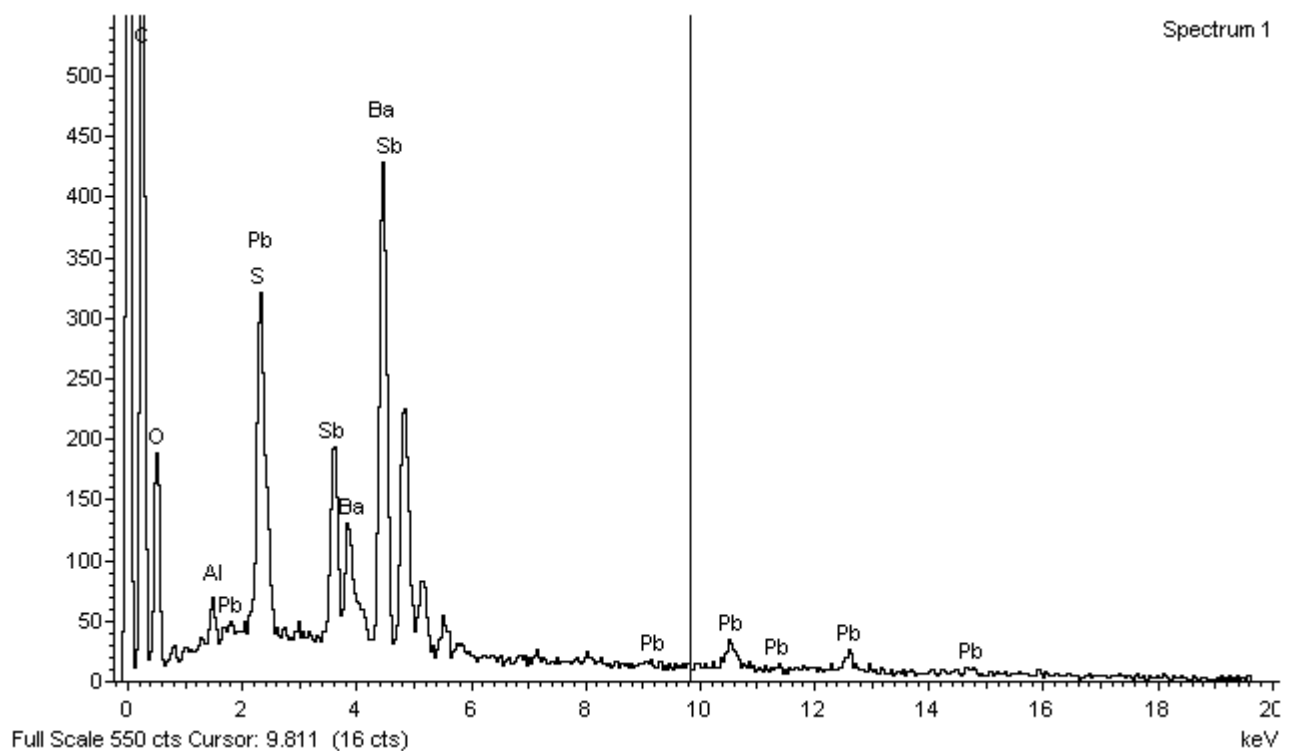


Amostra 21

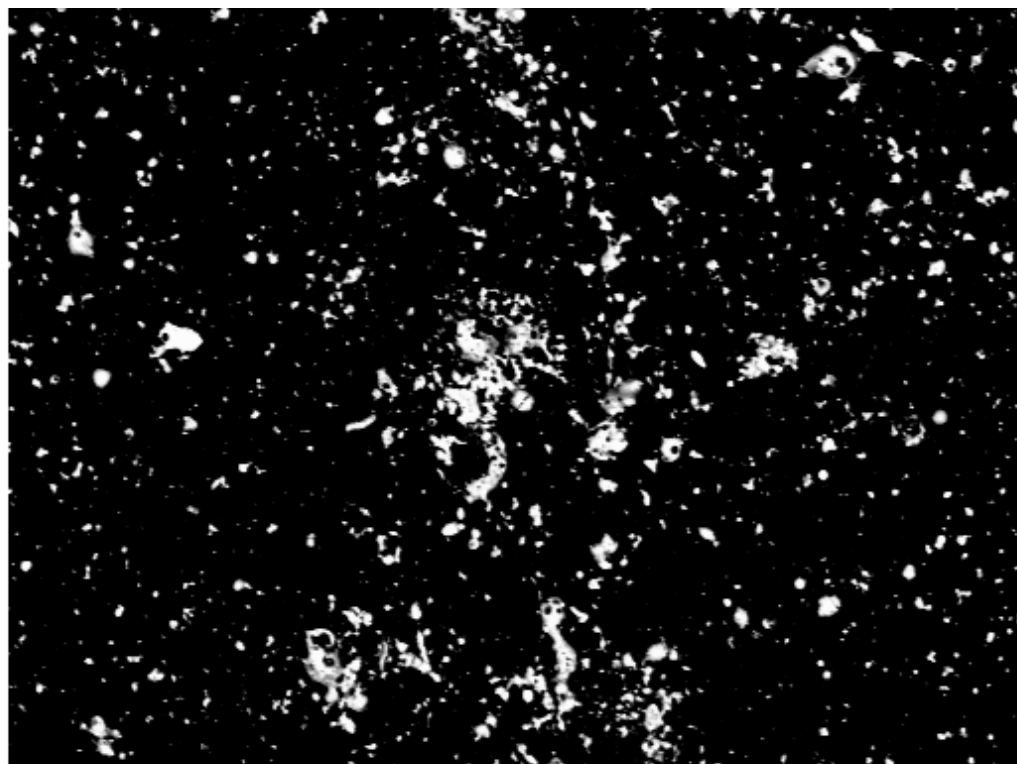


200µm

Electron Image 1

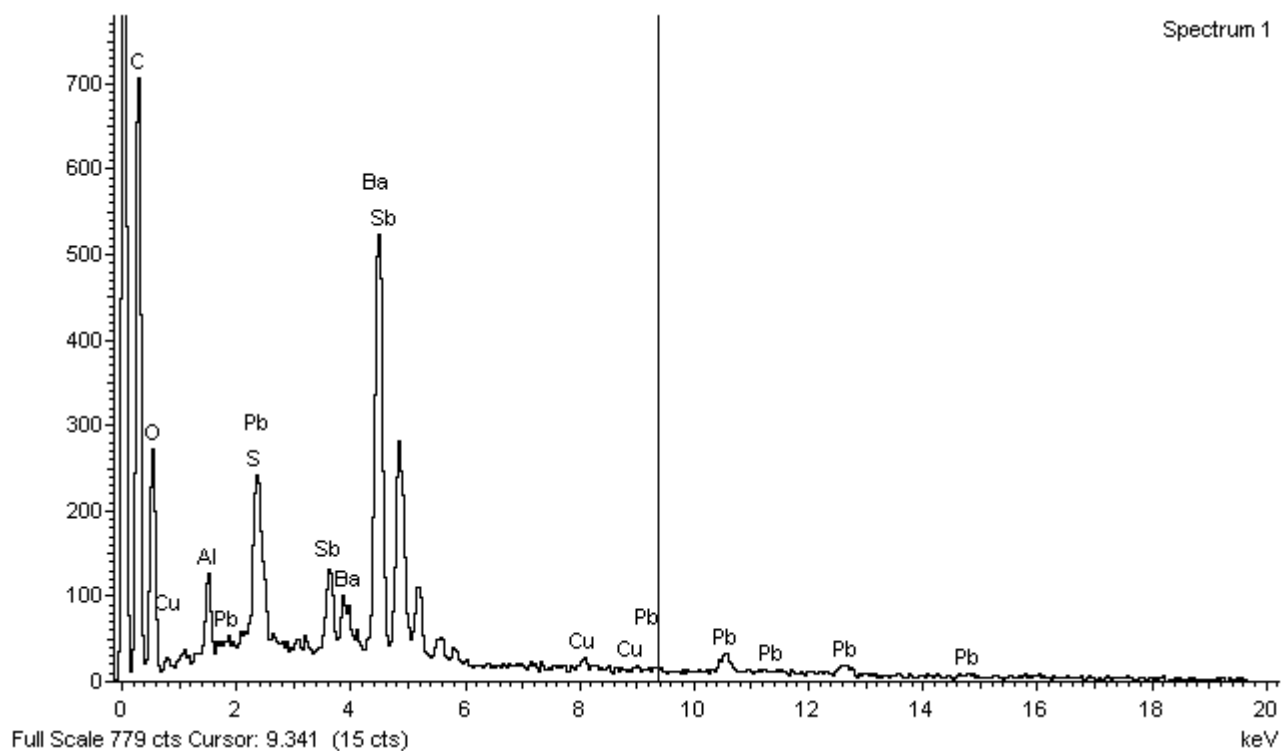


Amostra 21

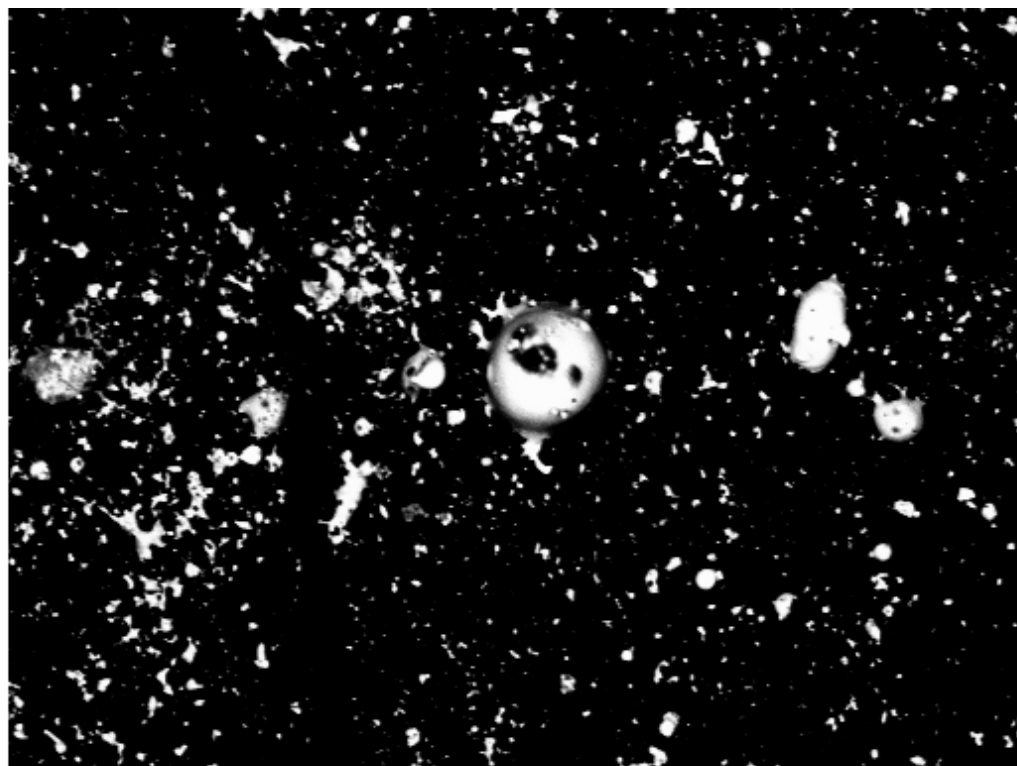


200µm

Electron Image 1

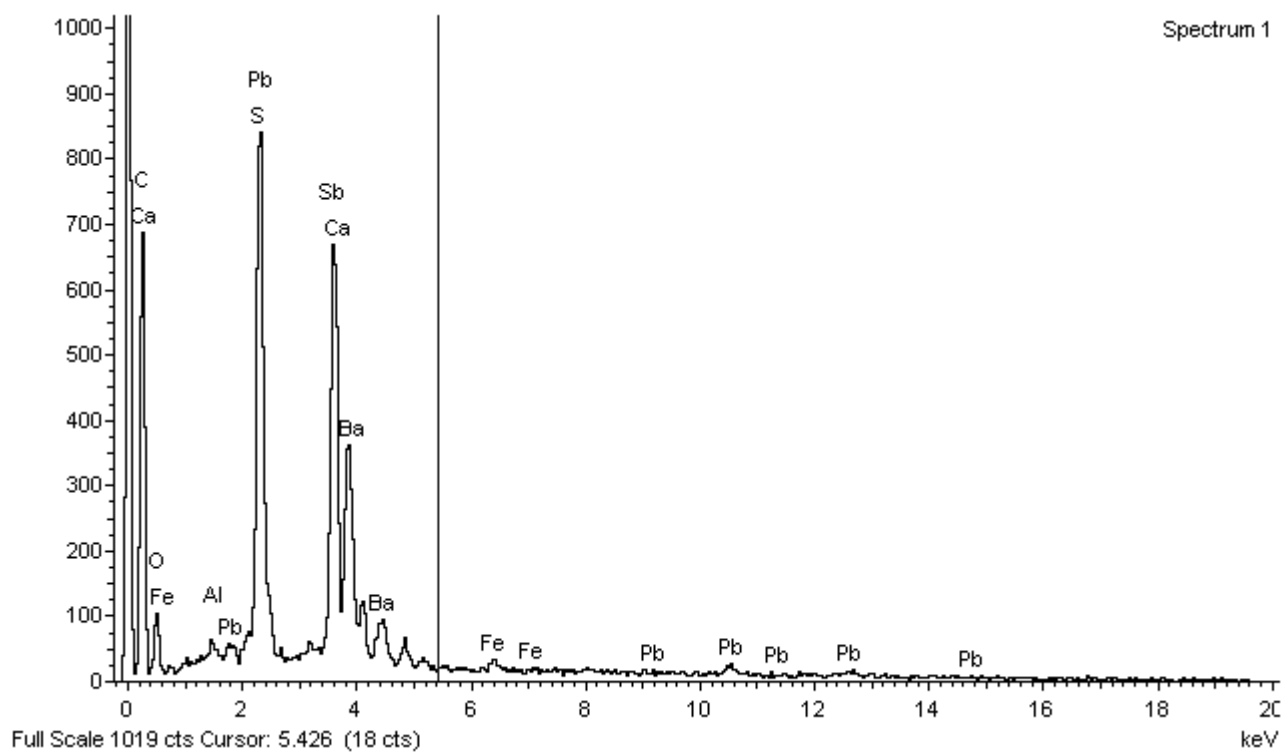


Amostra 21

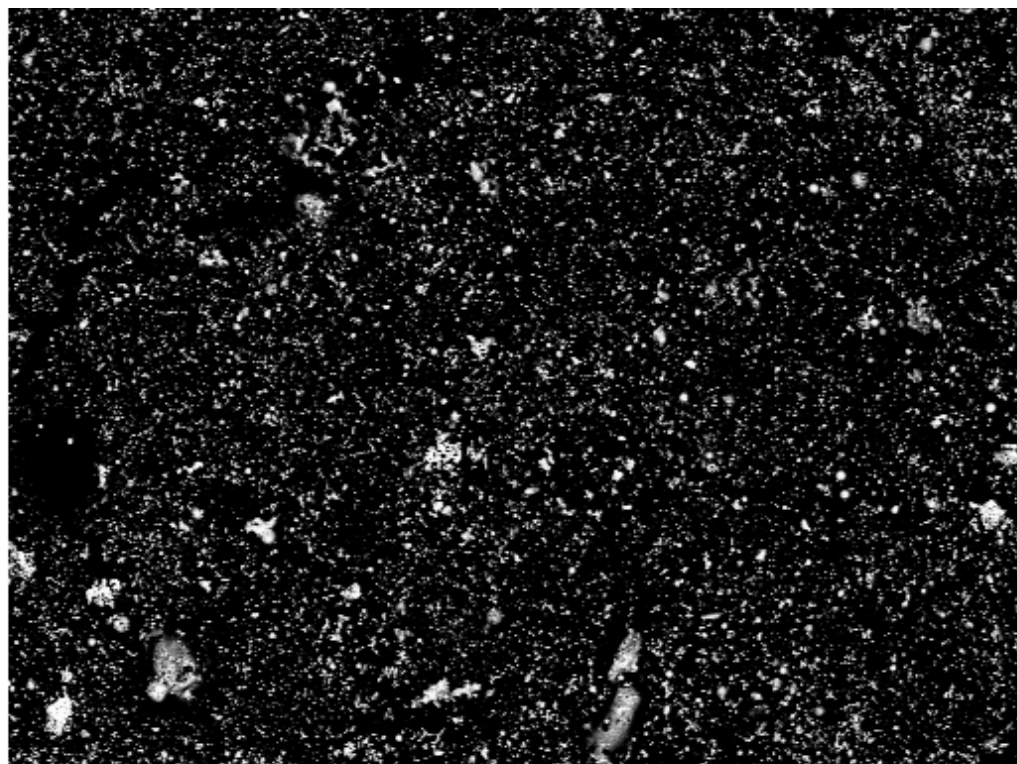


200µm

Electron Image 1

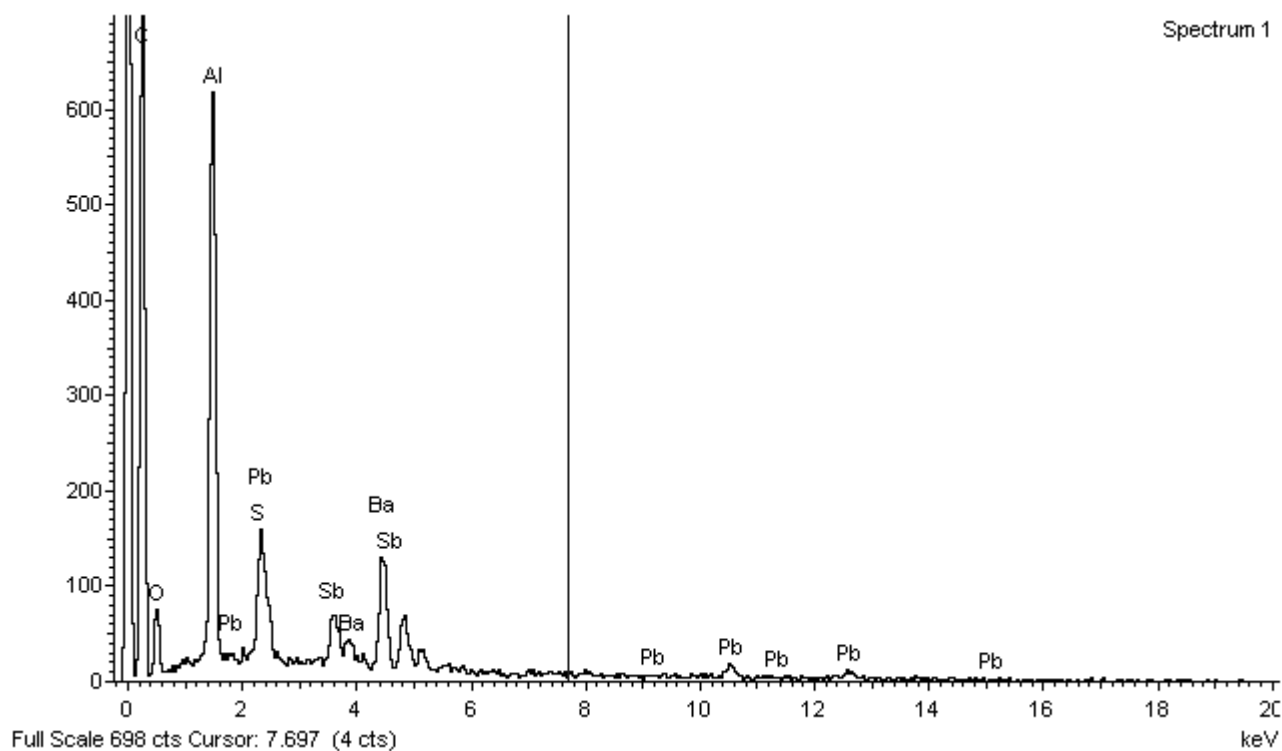


Amostra 22

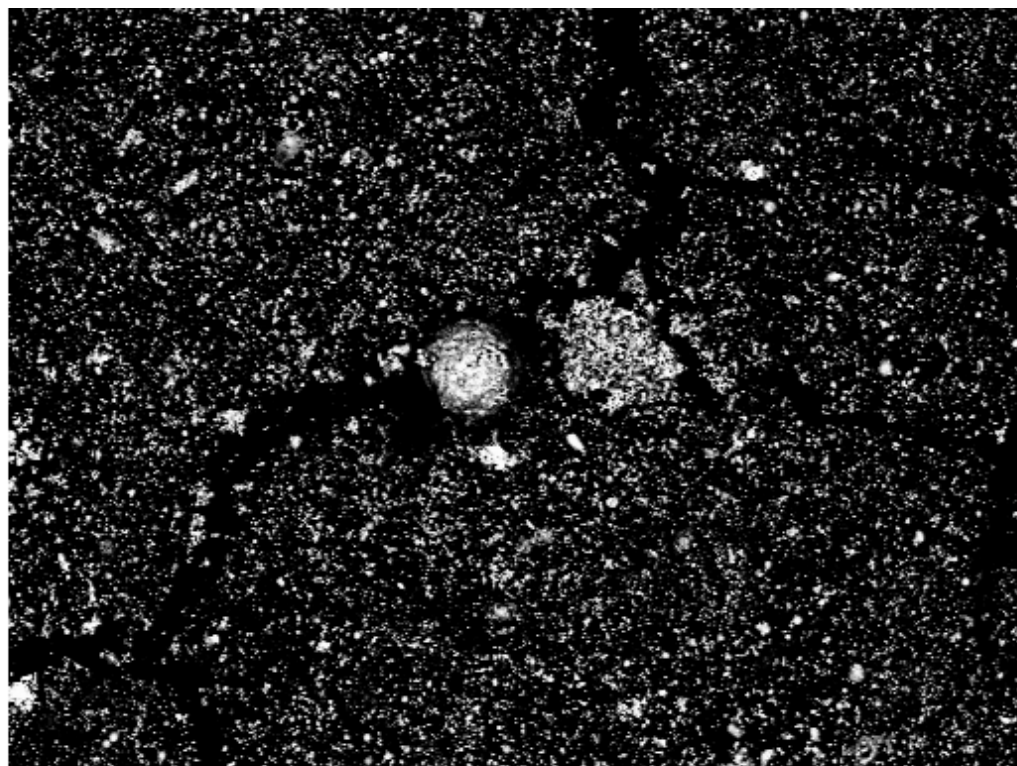


400µm

Electron Image 1

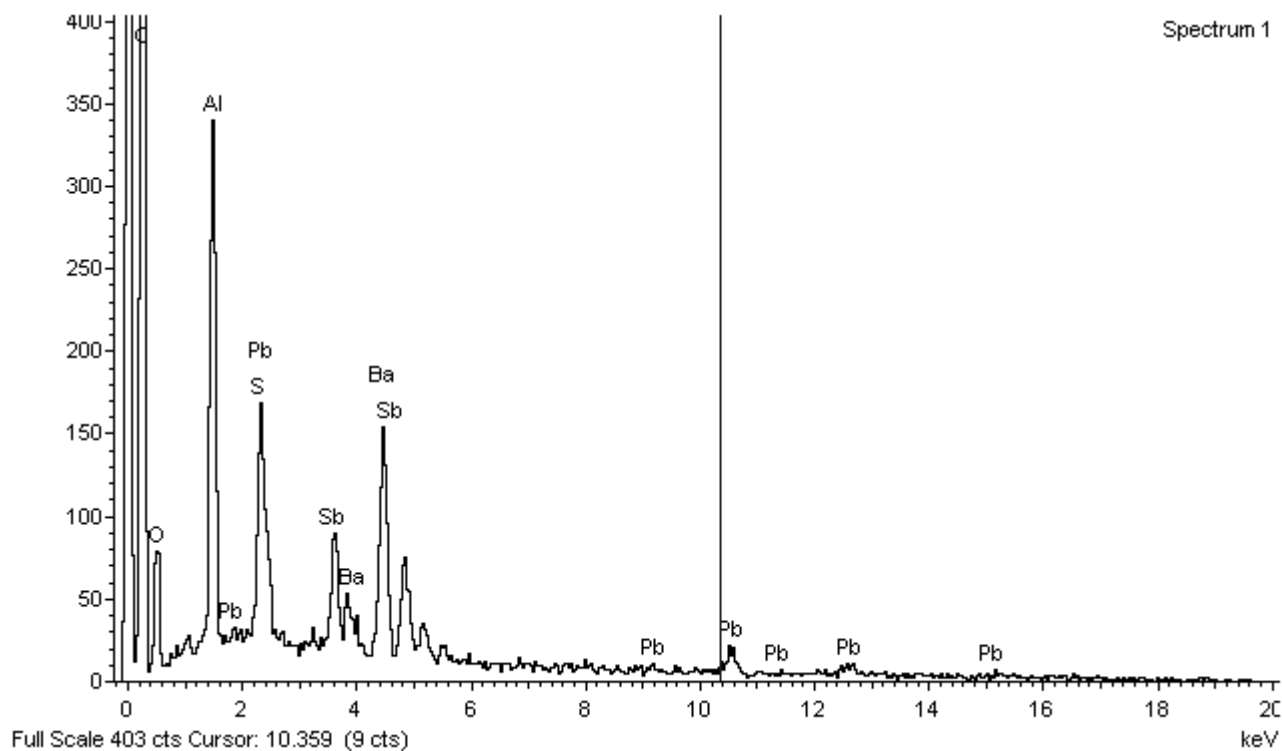


Amostra 22

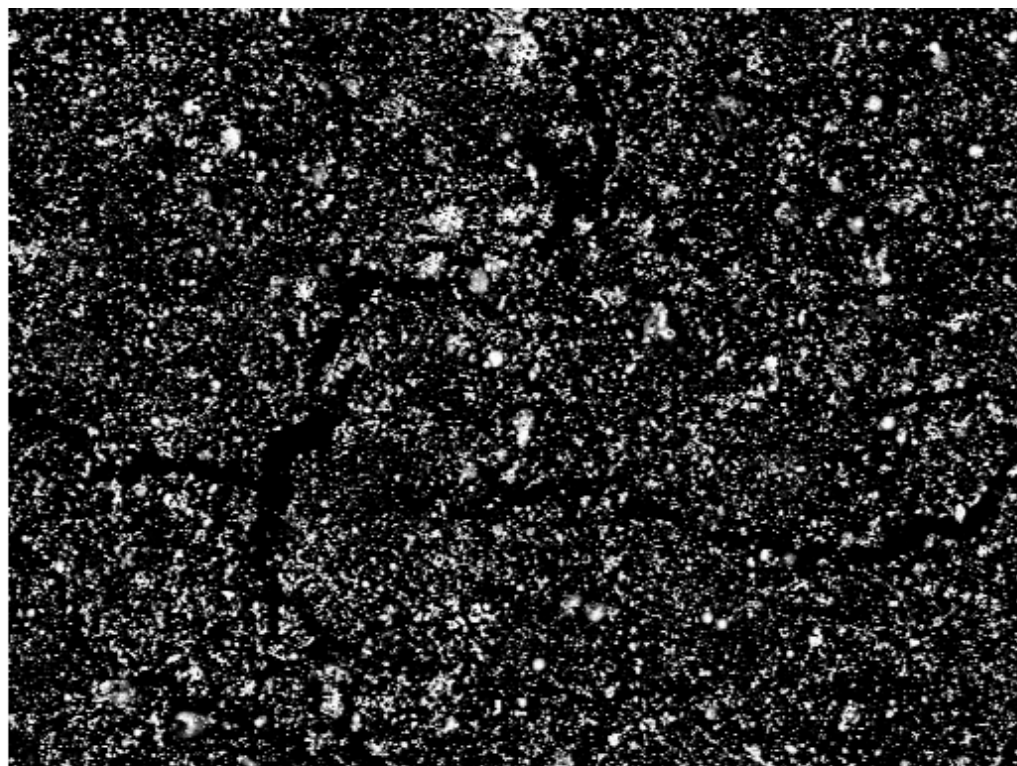


400µm

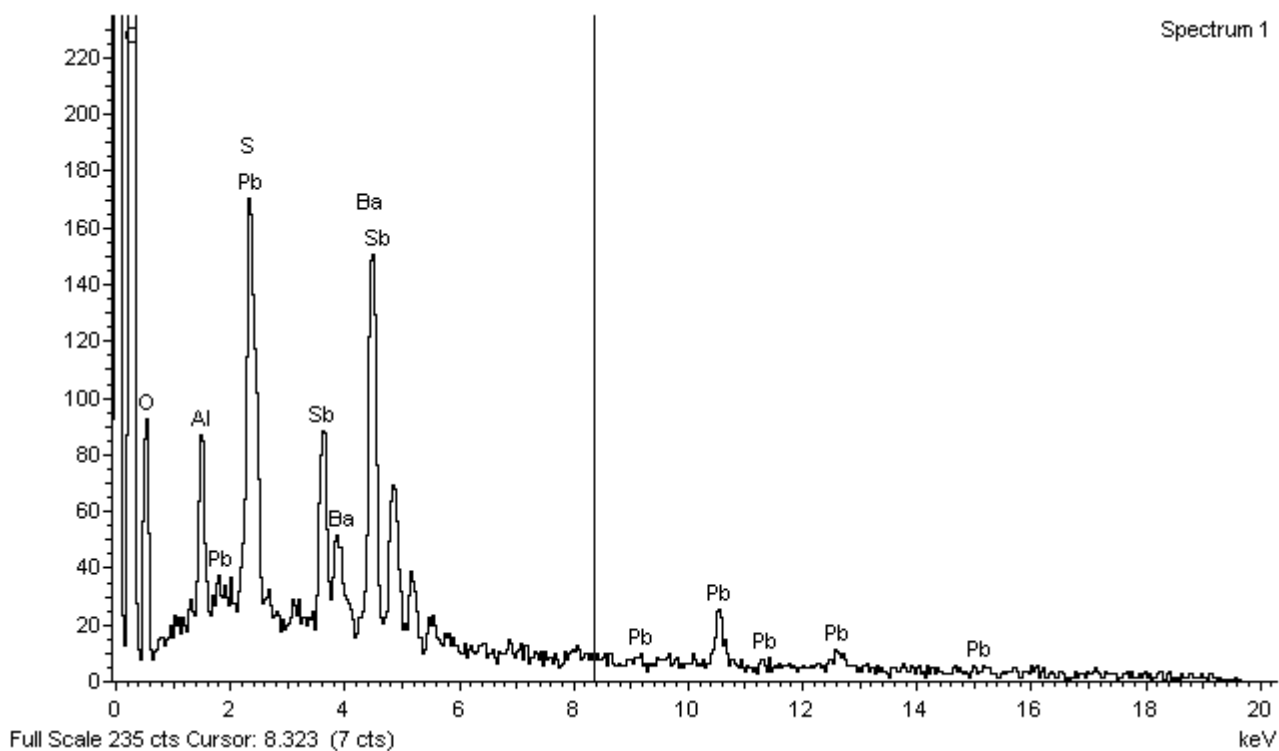
Electron Image 1



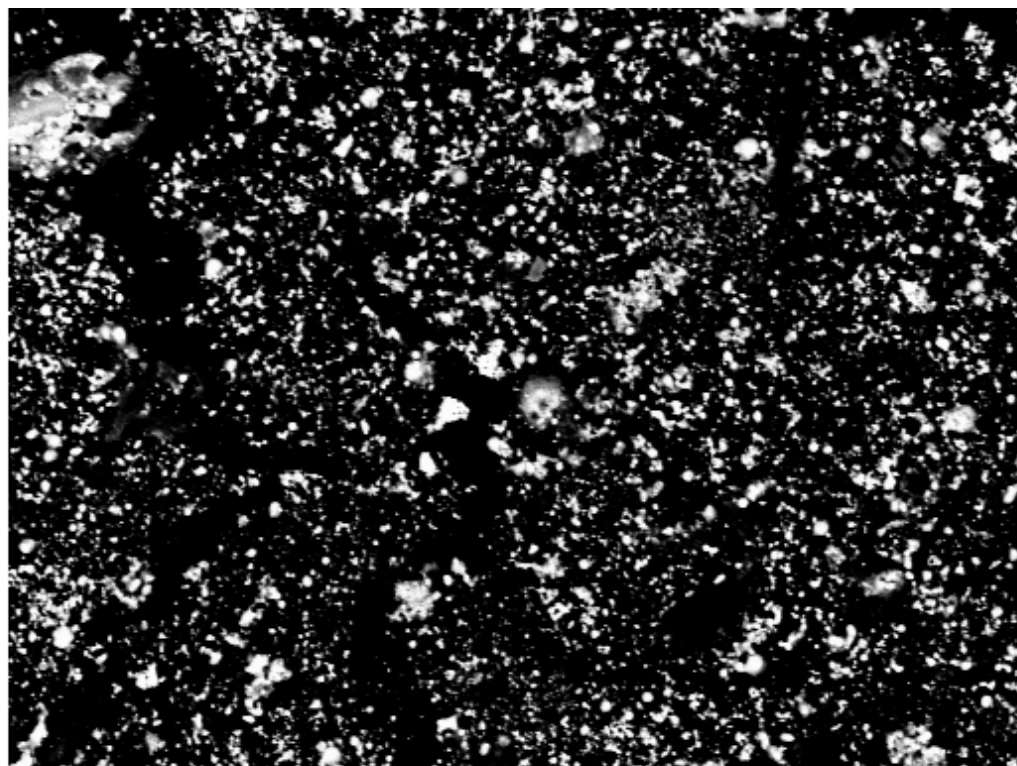
Amostra 22



Electron Image 1

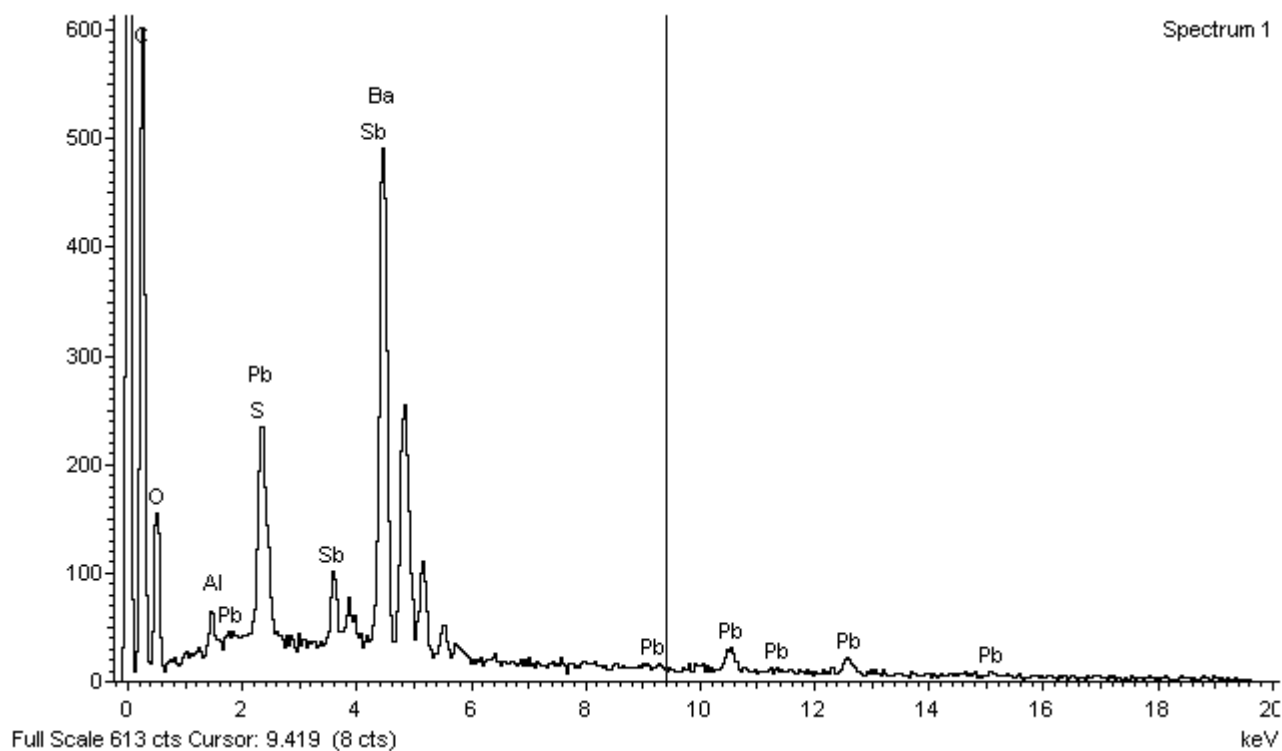


Amostra 22

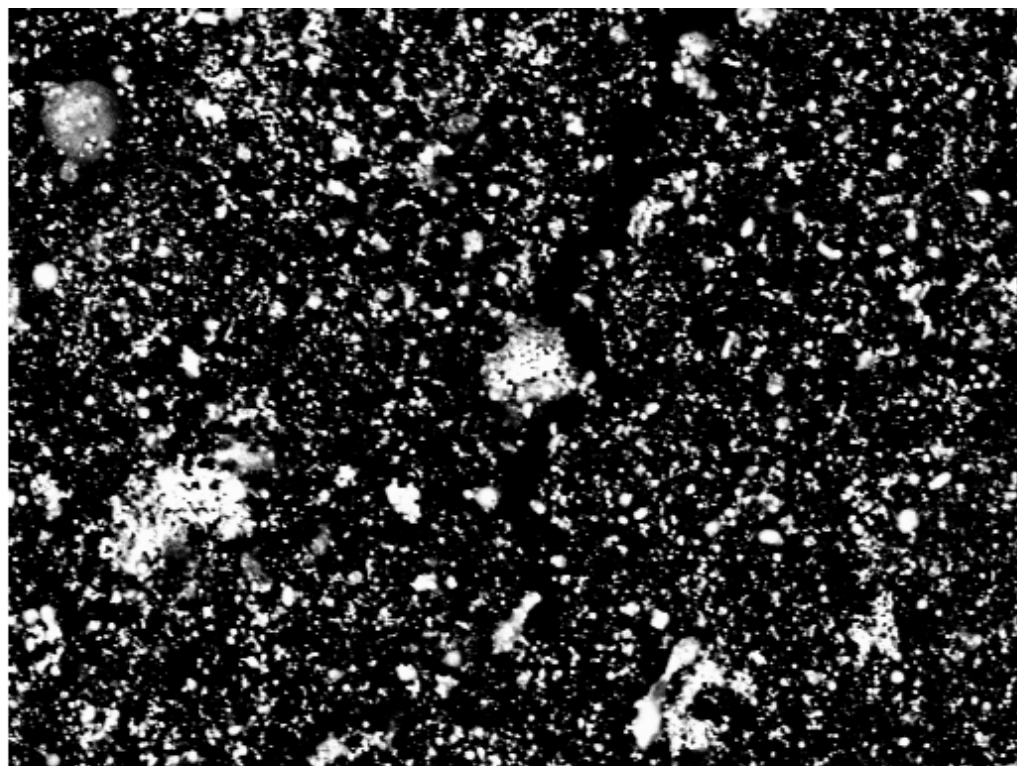


200µm

Electron Image 1

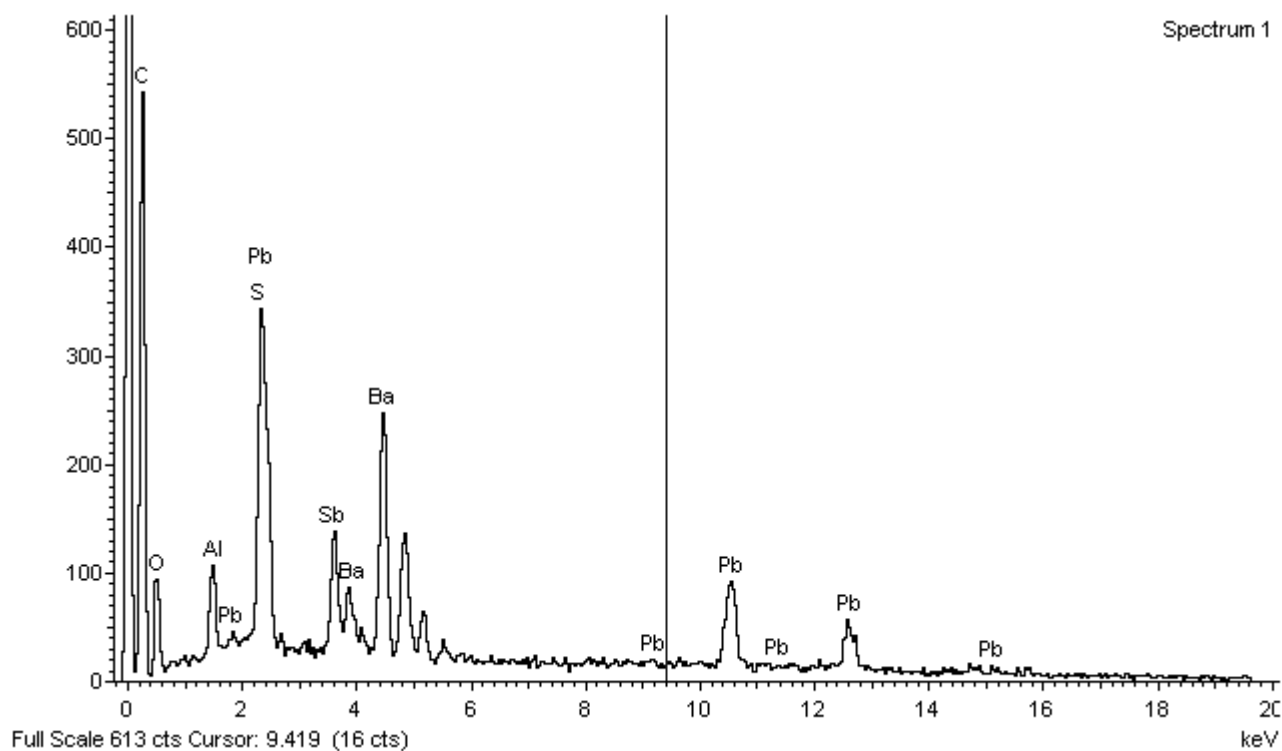


Amostra 22

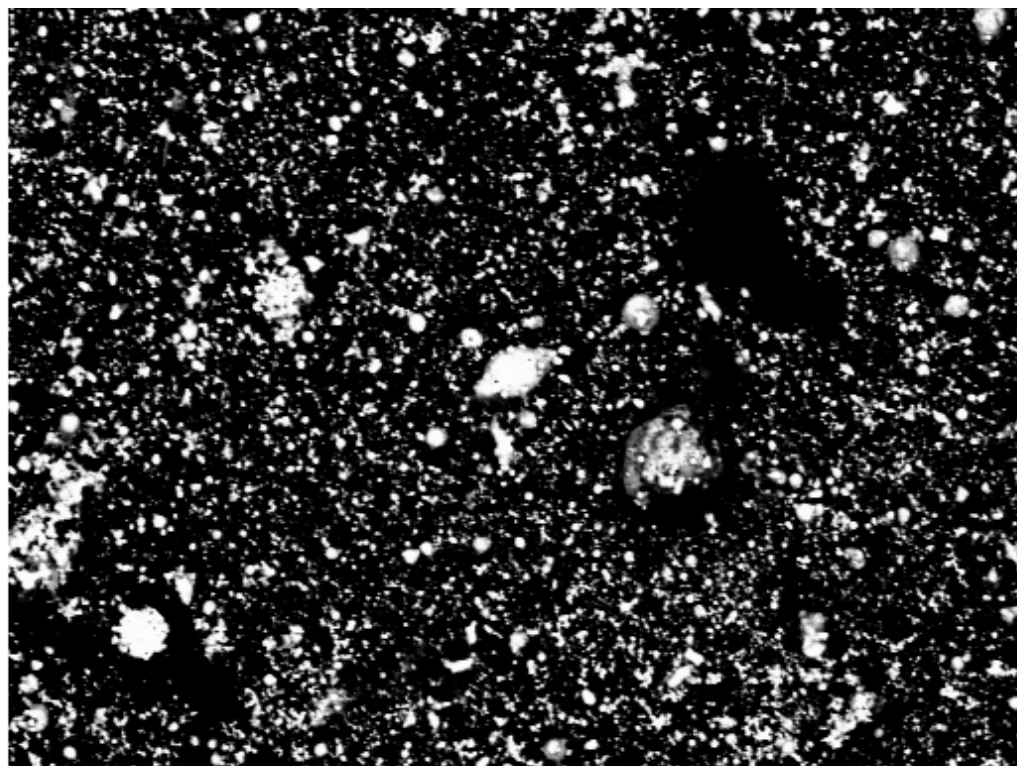


200µm

Electron Image 1



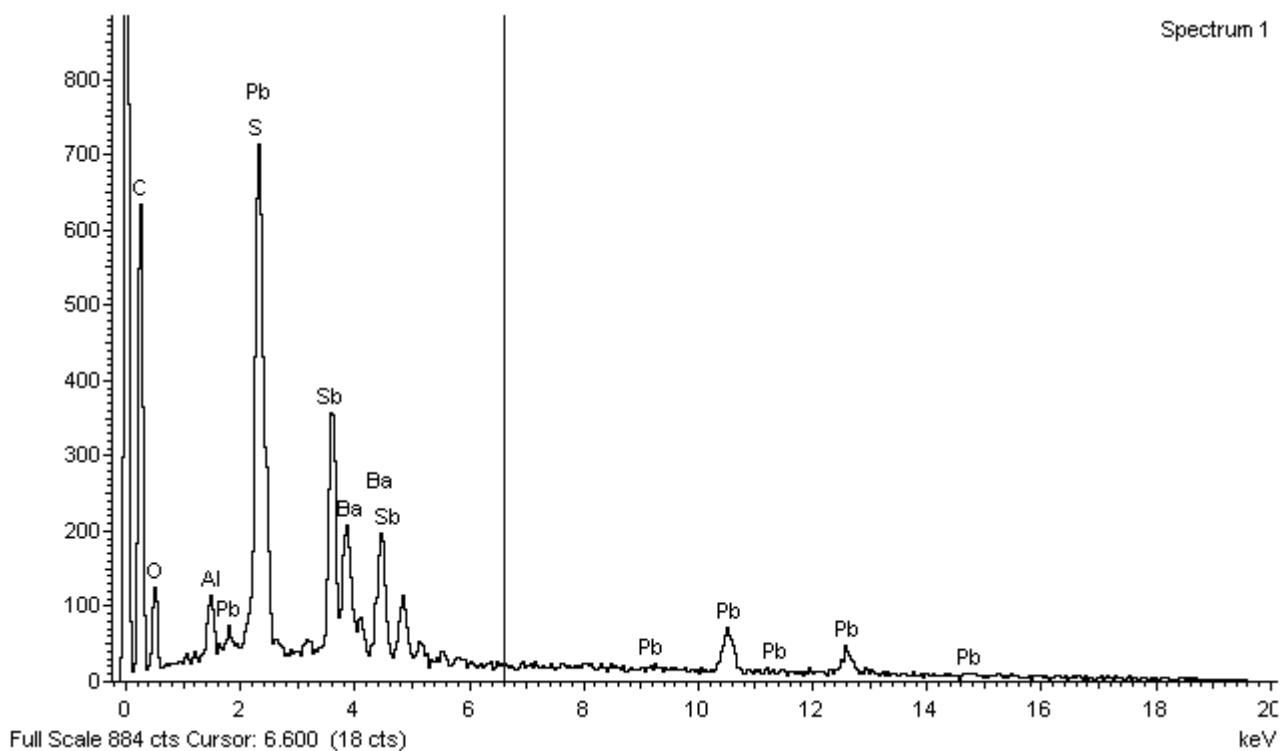
Amostra 22



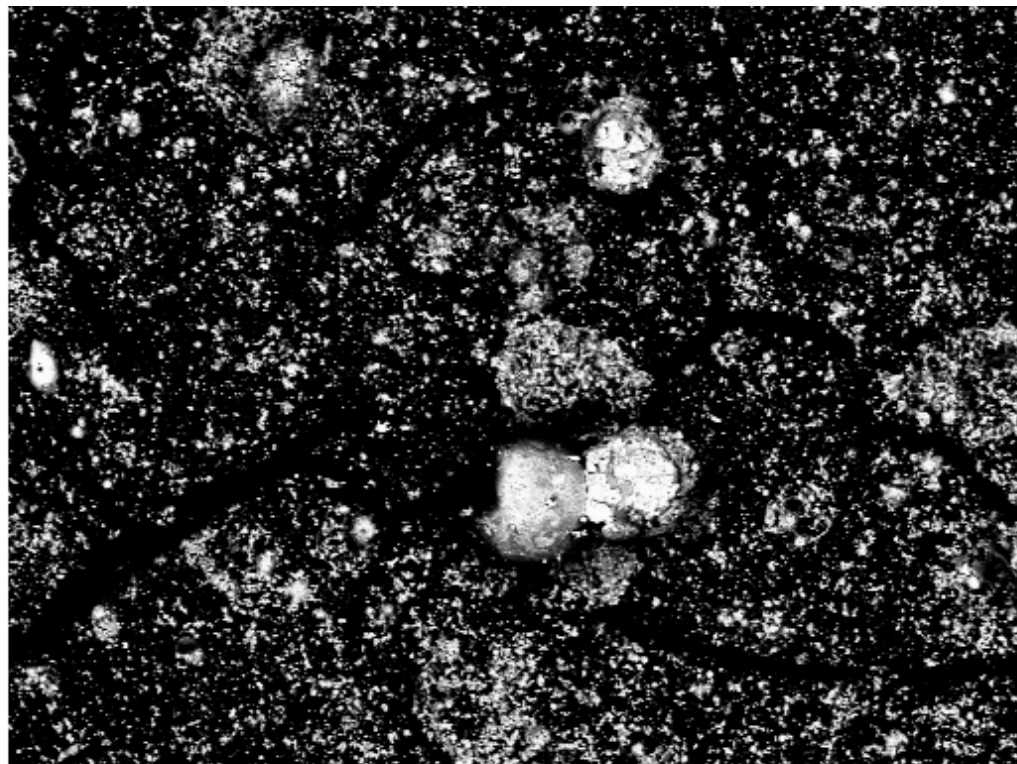
200µm

Electron Image 1

Spectrum 1

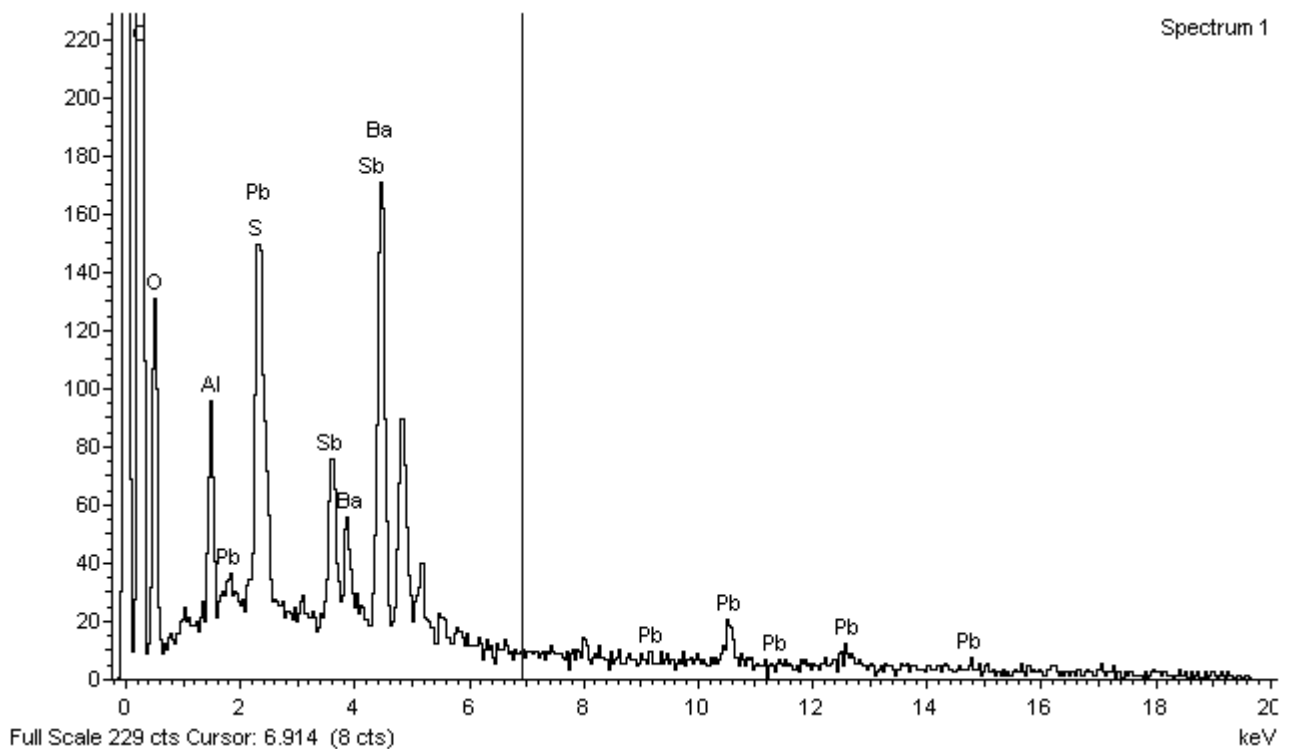


Amostra 23

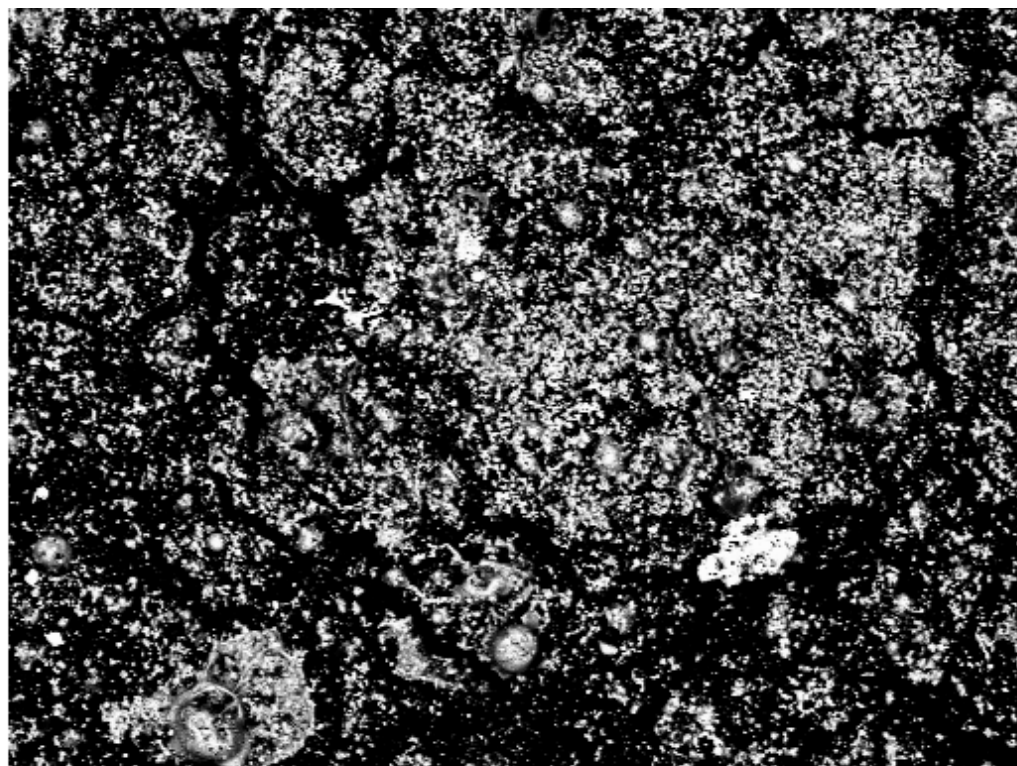


400µm

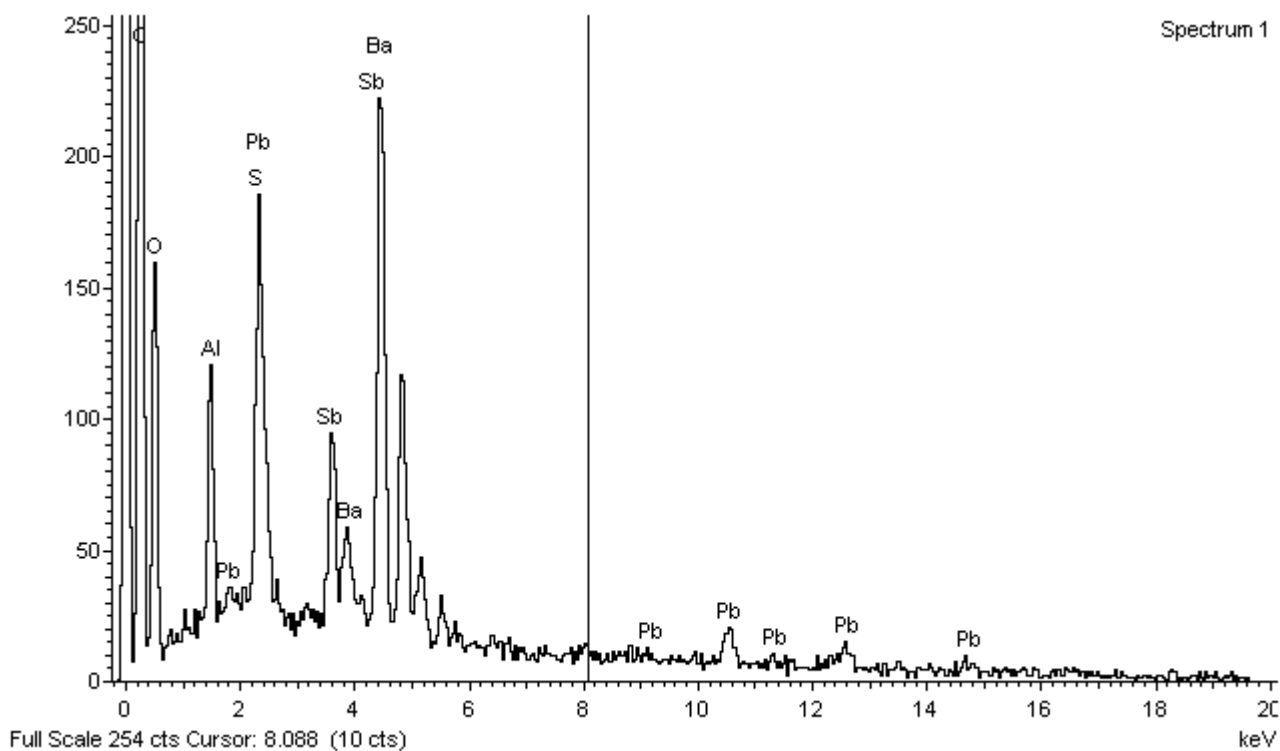
Electron Image 1



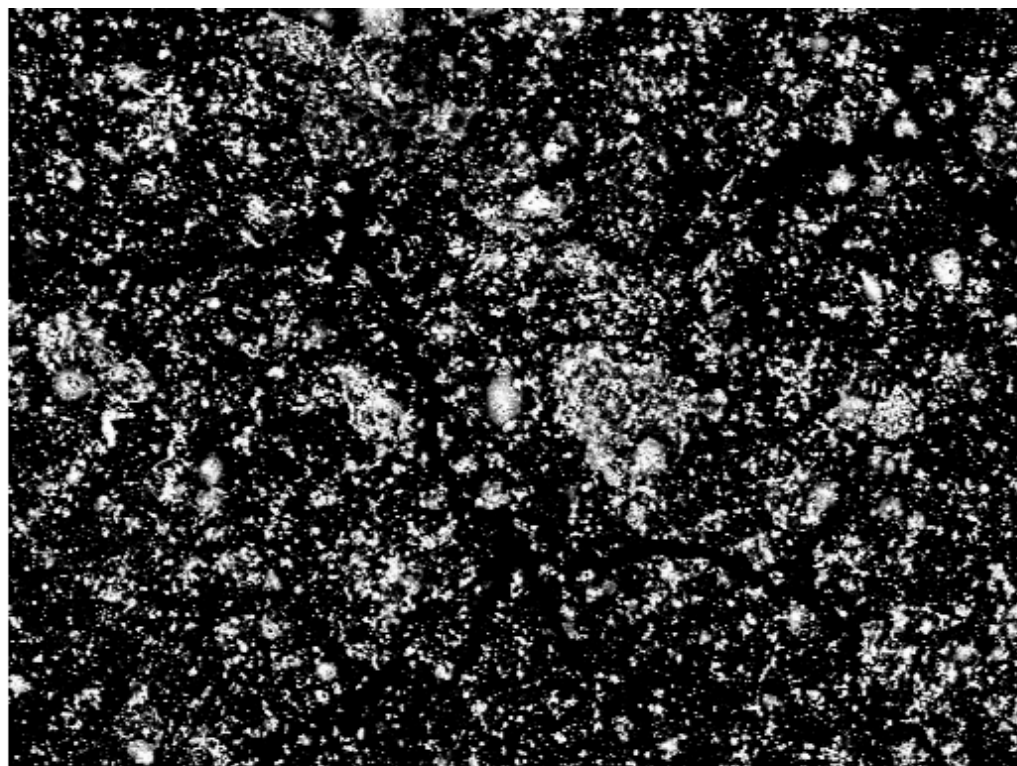
Amostra 23



Electron Image 1

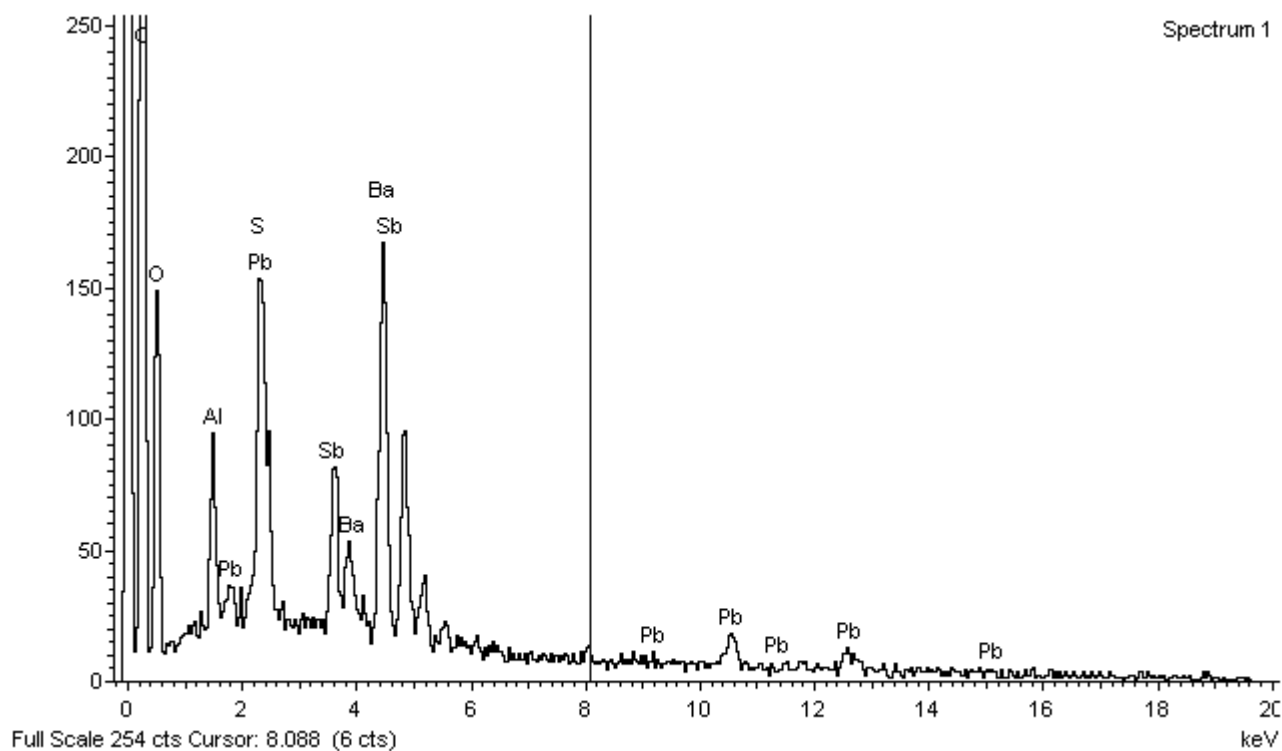


Amostra 23

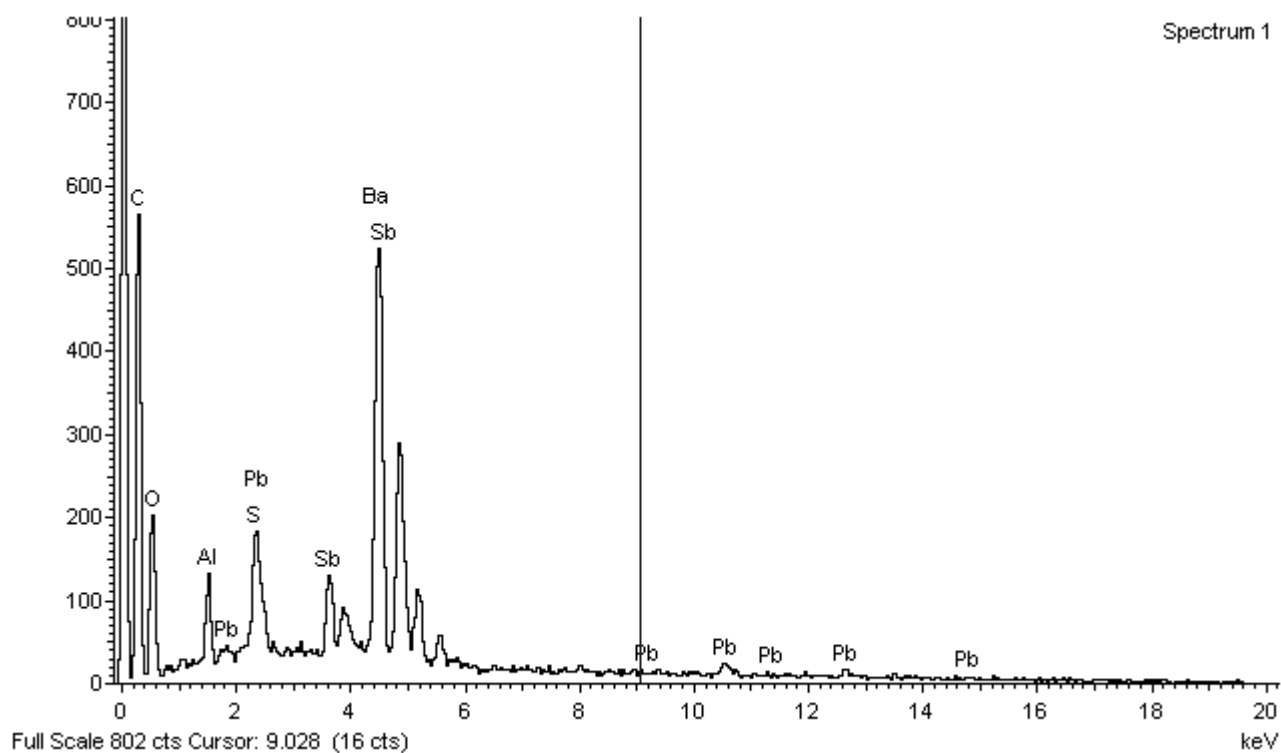
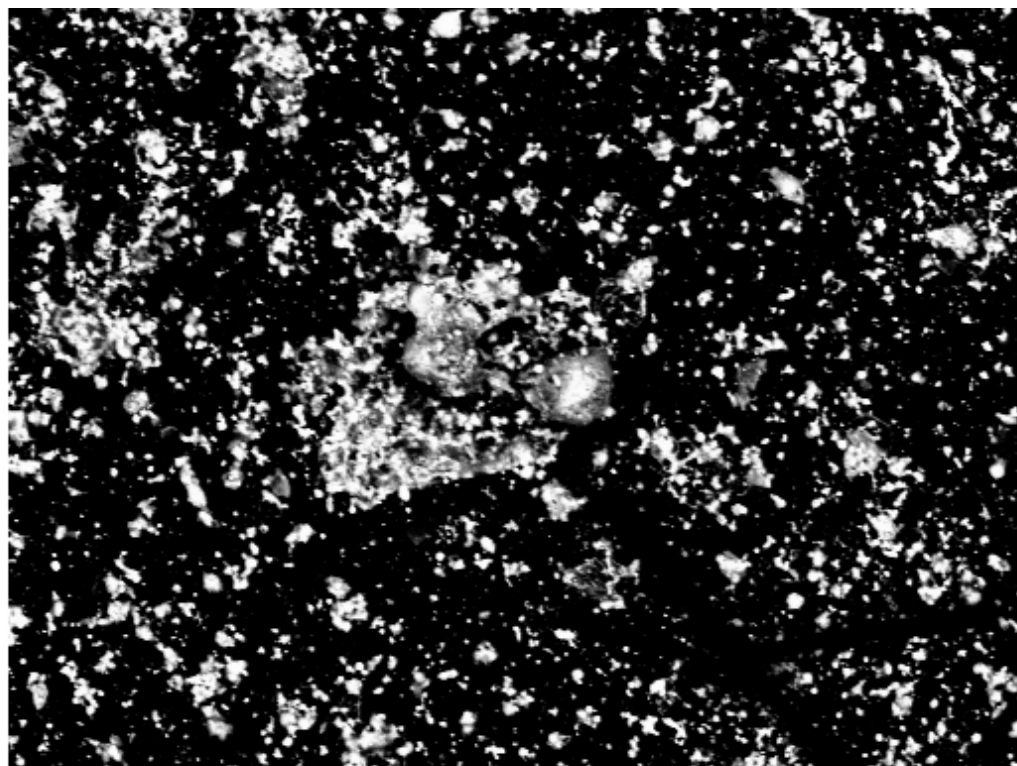


400µm

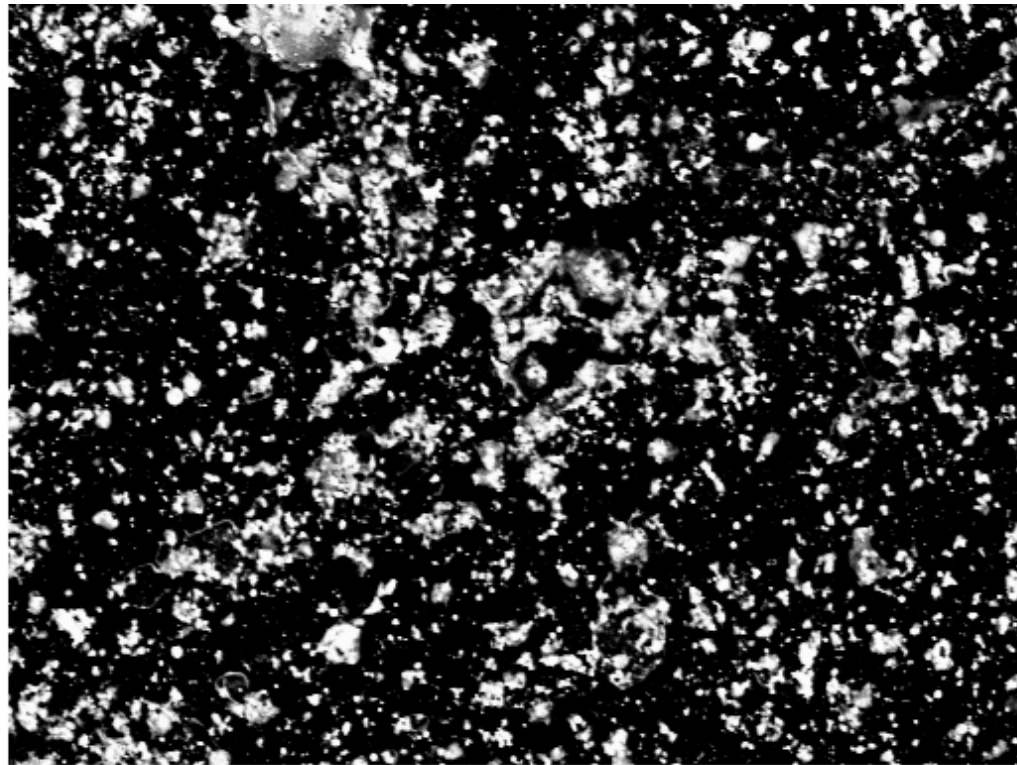
Electron Image 1



Amostra 23

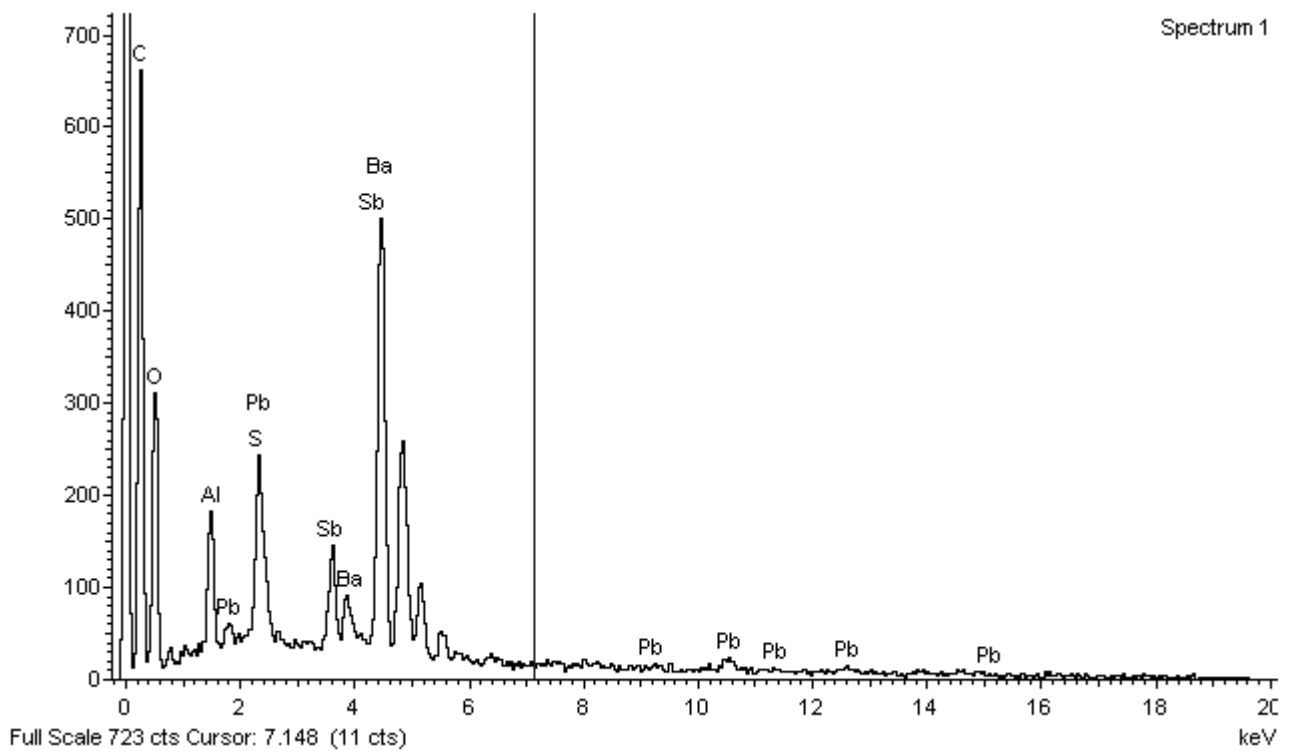


Amostra 23

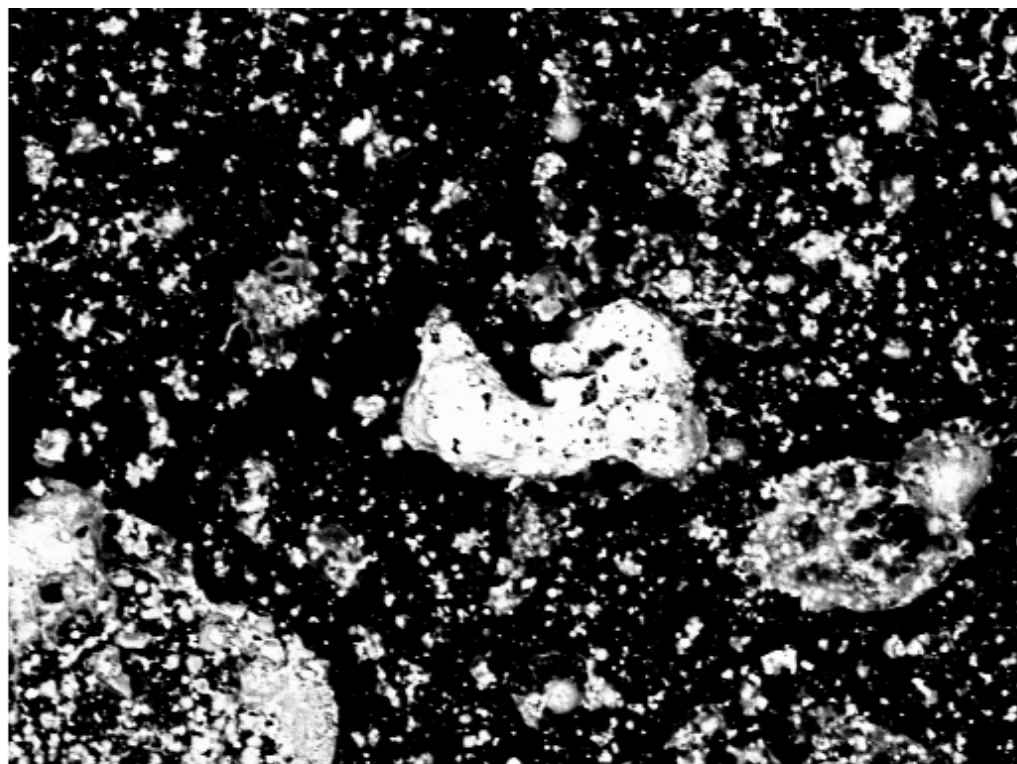


200µm

Electron Image 1

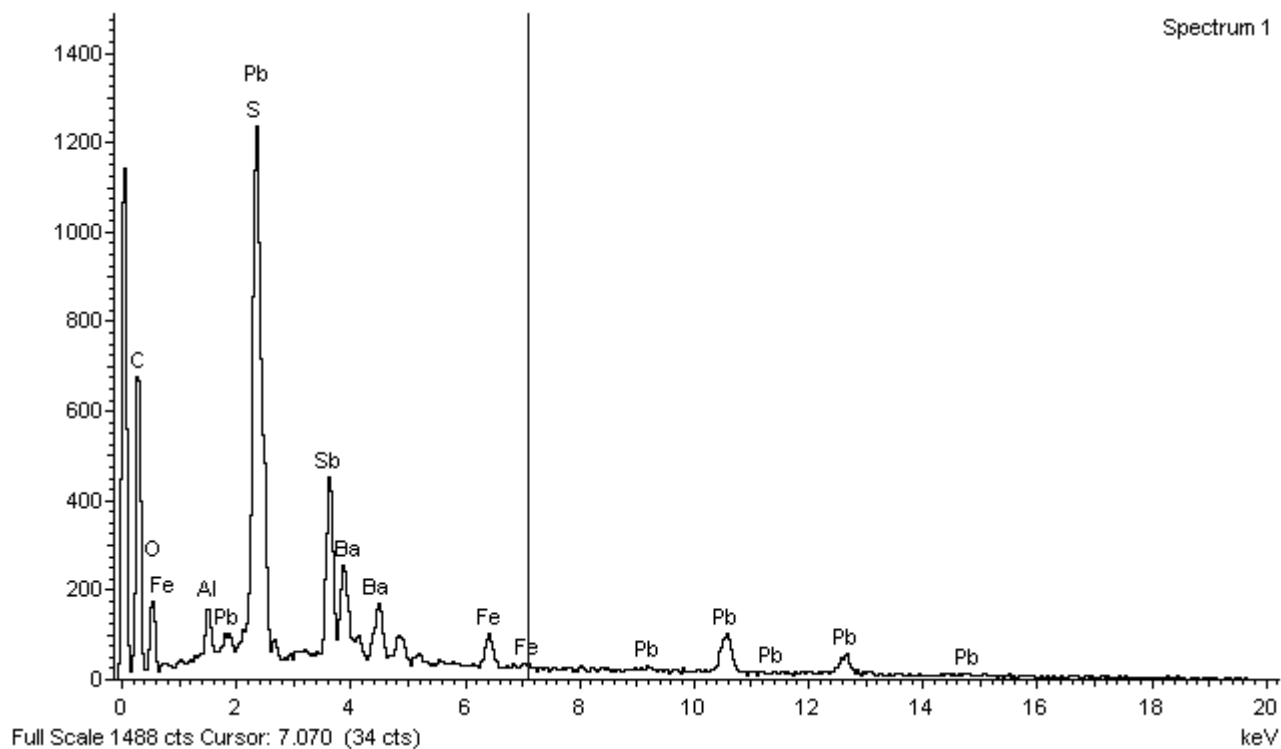


Amostra 23

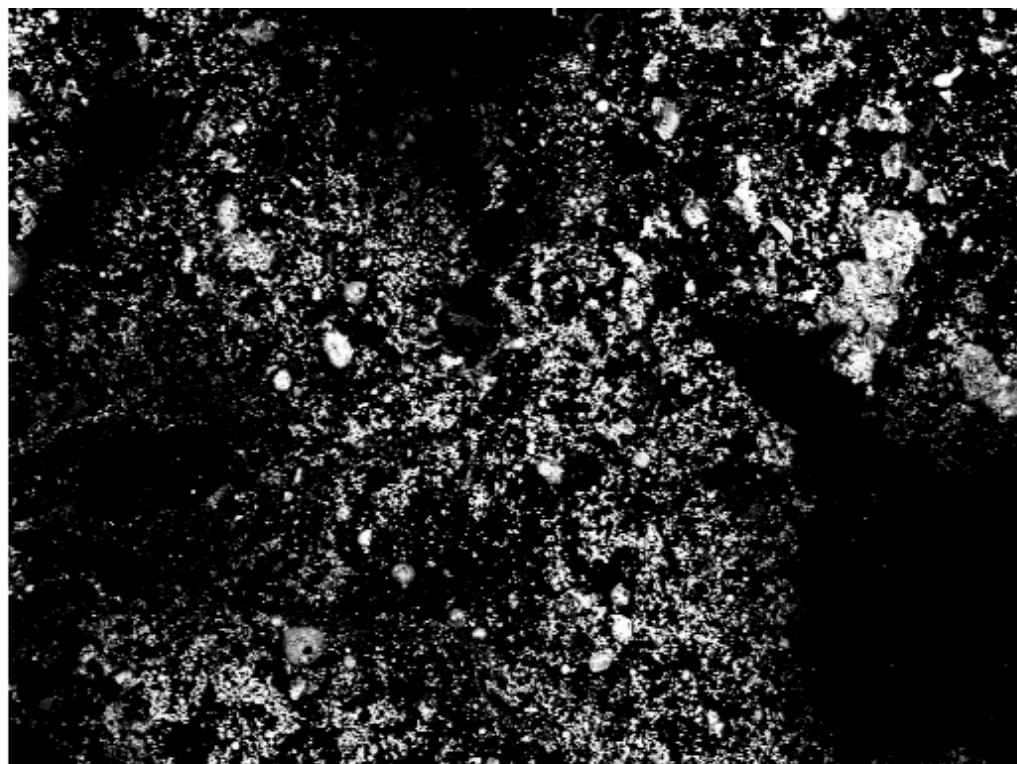


200µm

Electron Image 1

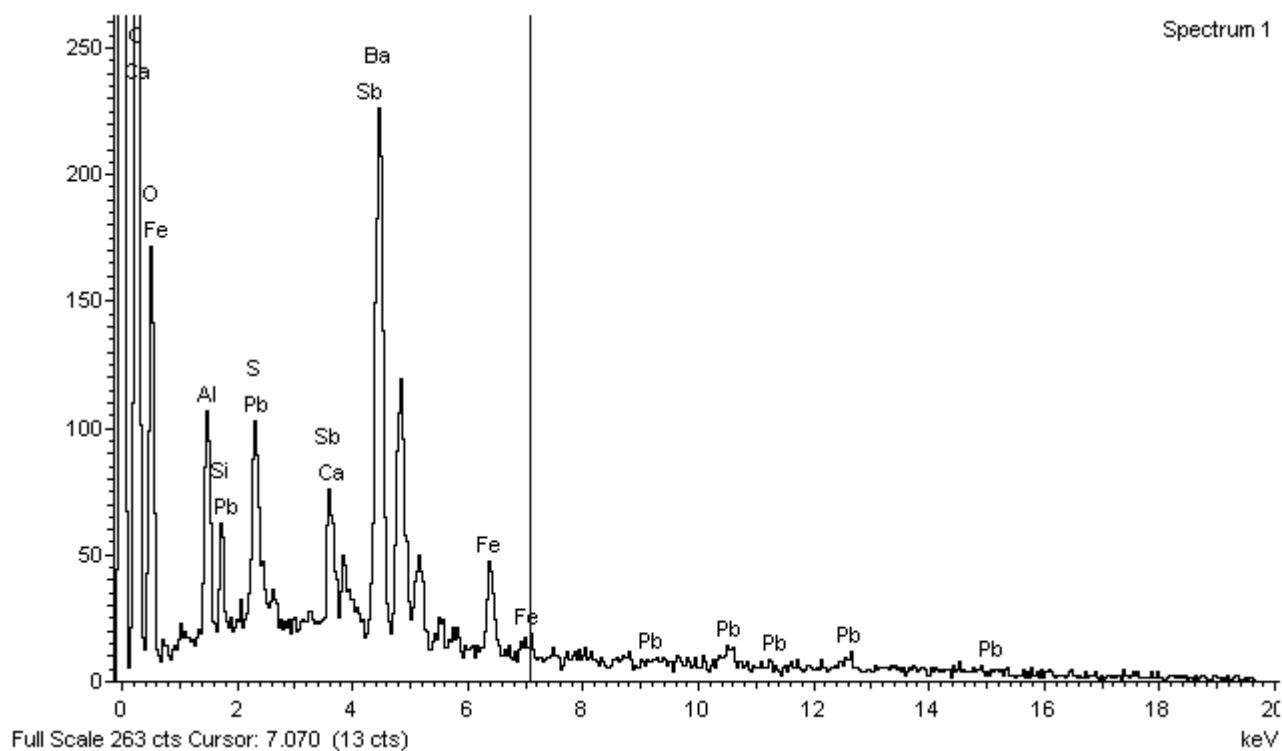


Amostra 24

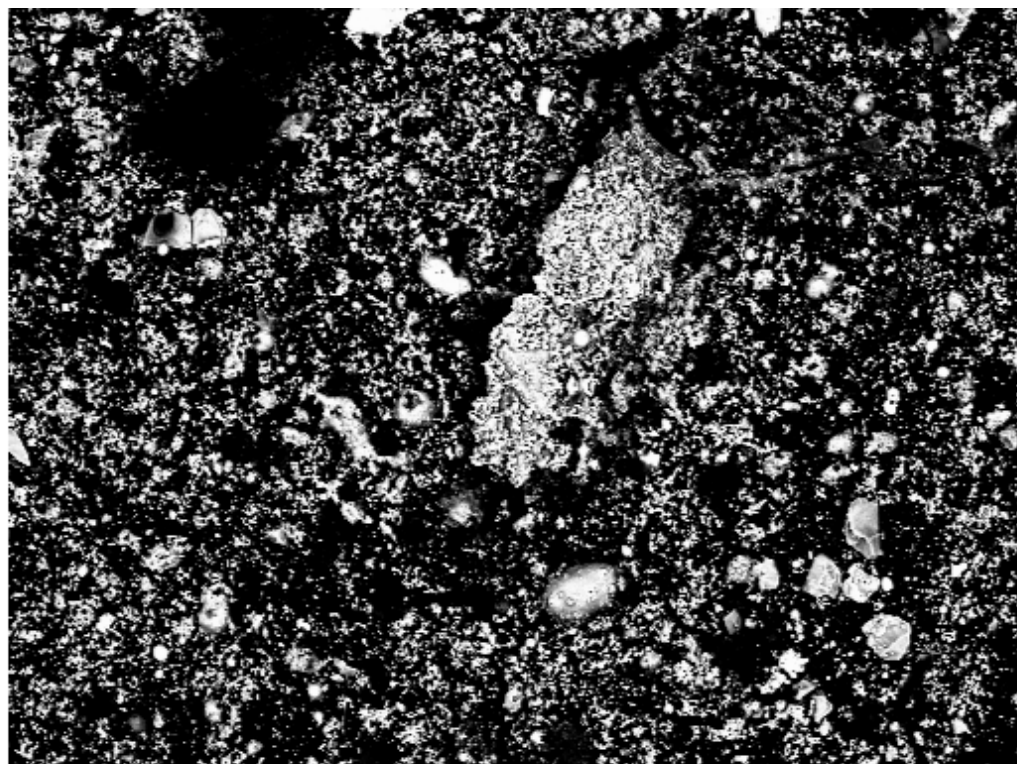


400µm

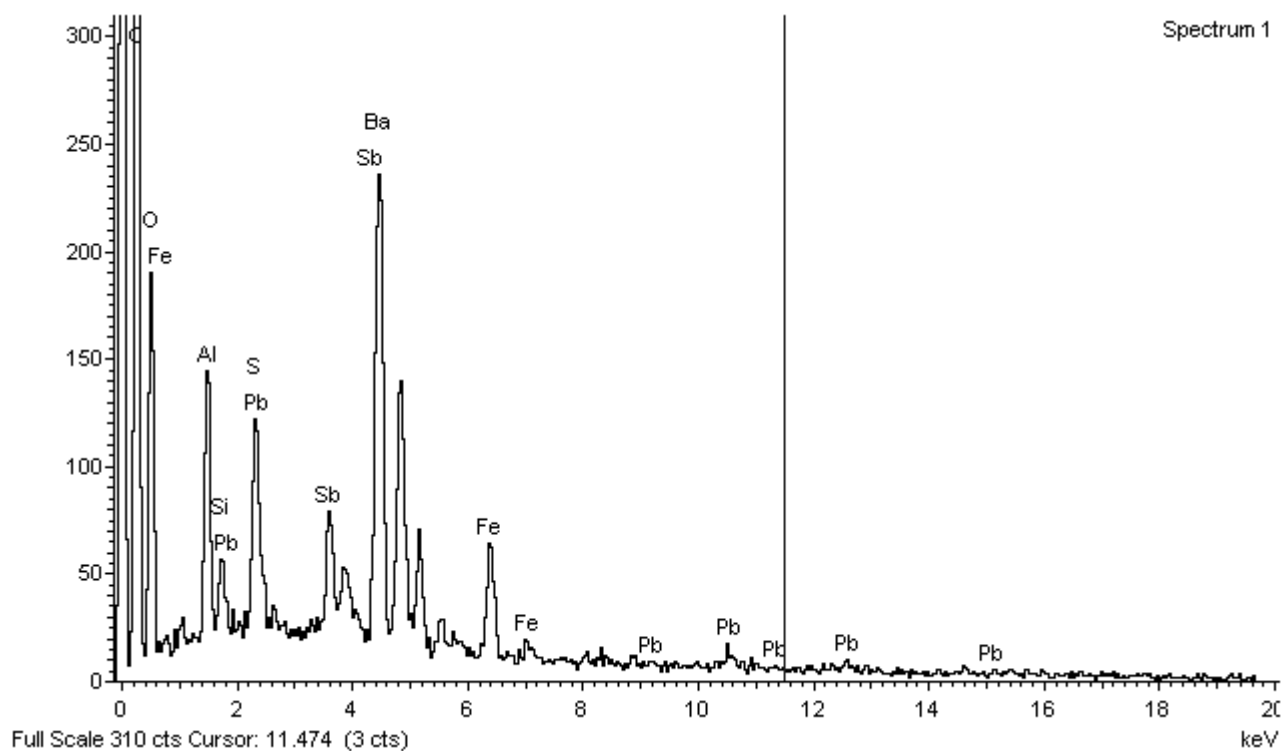
Electron Image 1



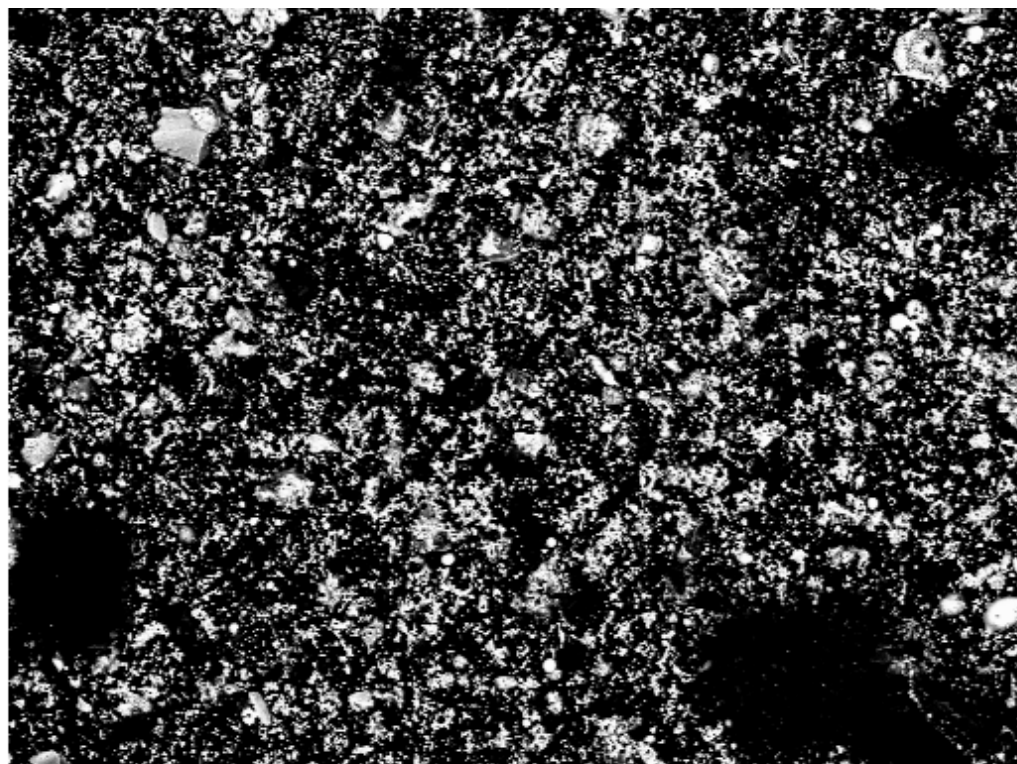
Amostra 24



Electron Image 1

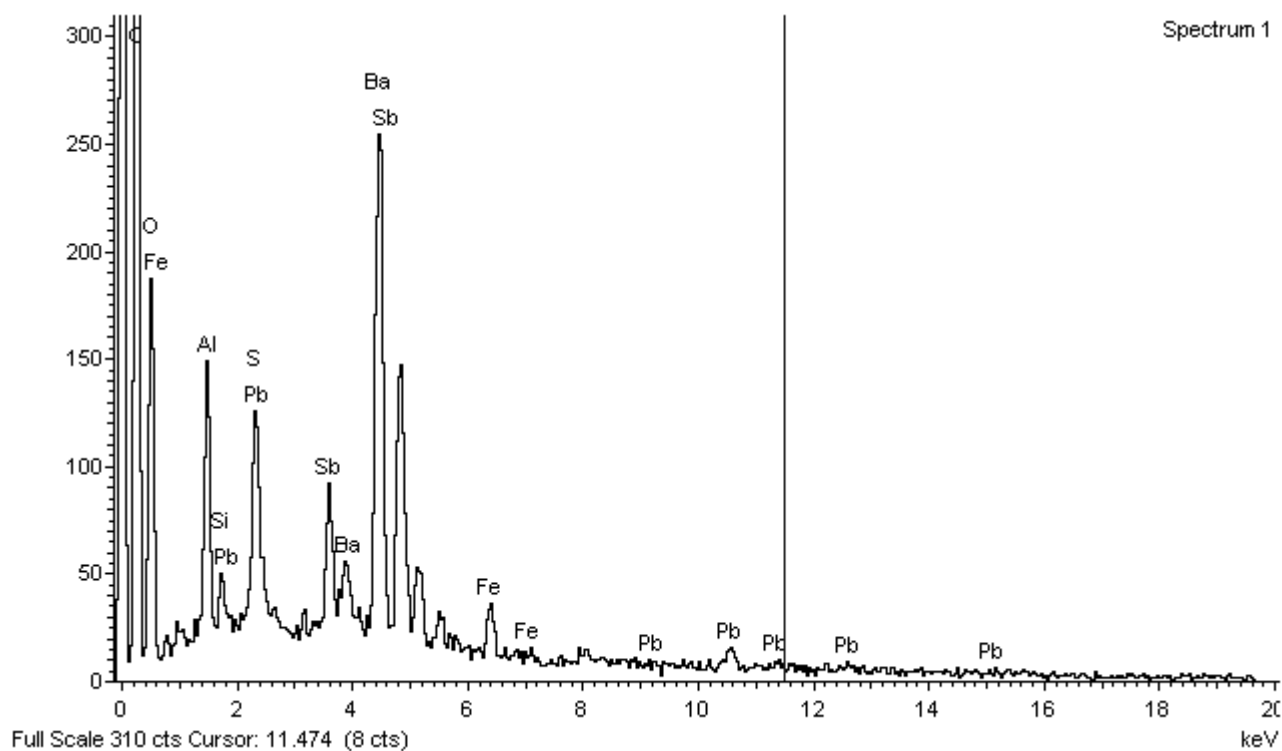


Amostra 24

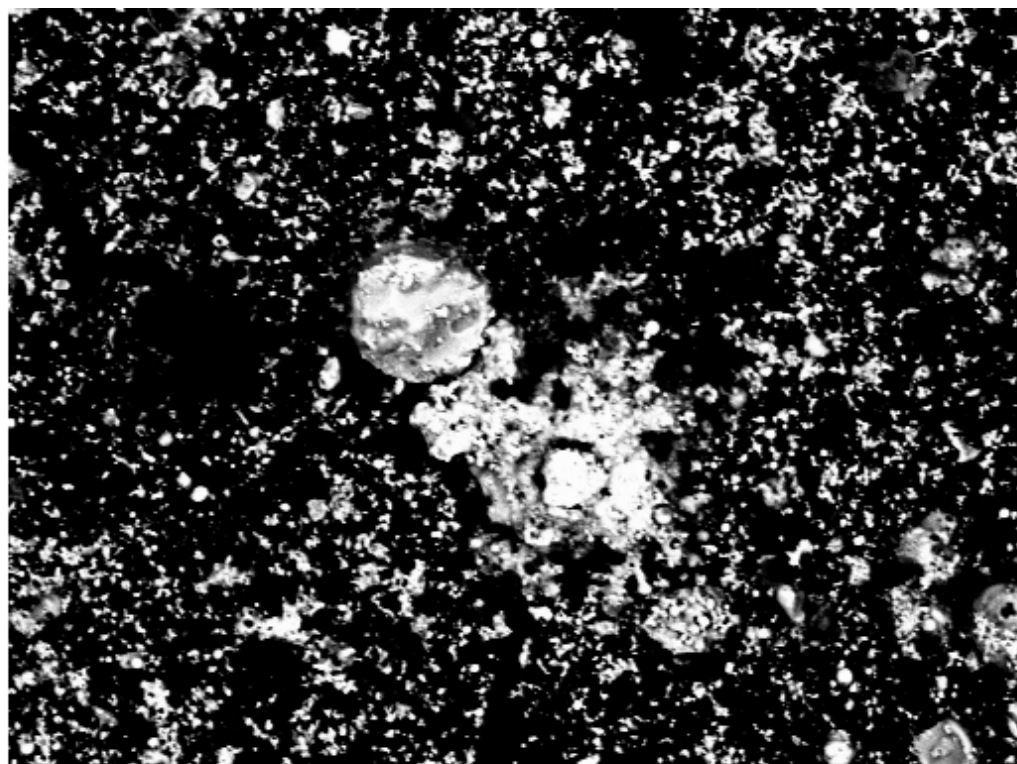


400µm

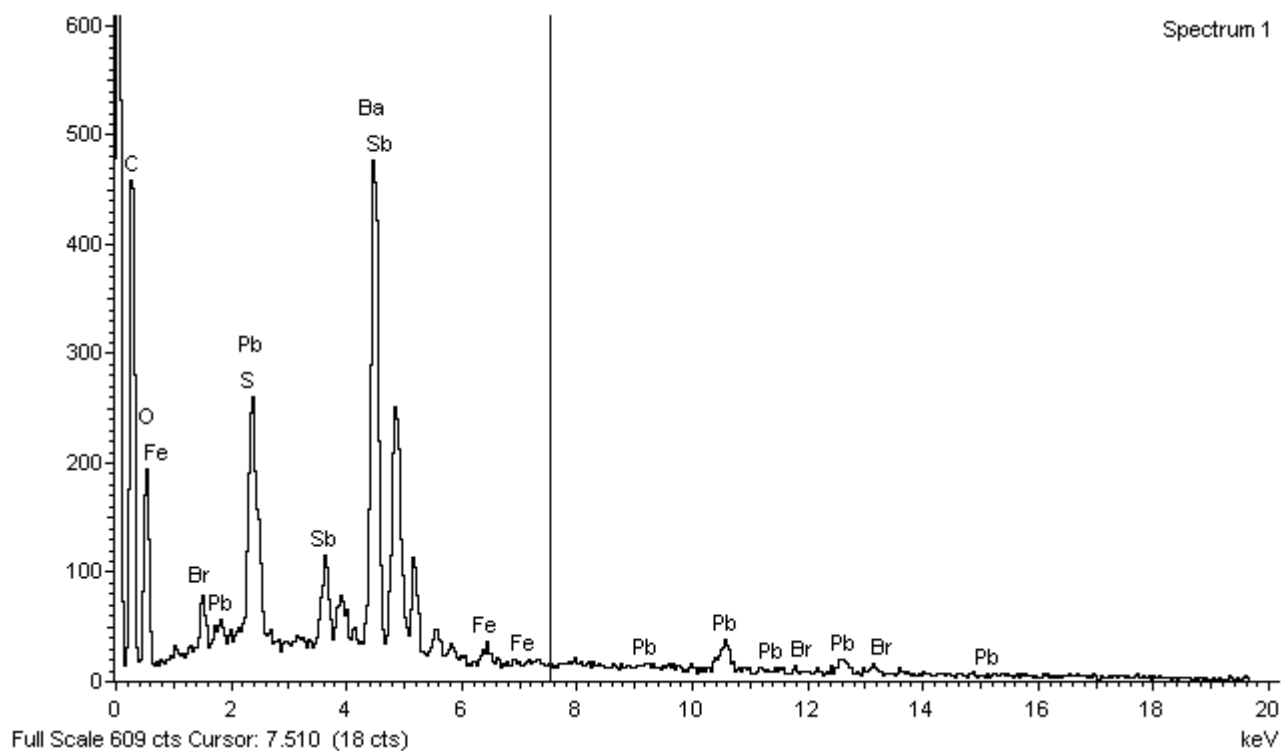
Electron Image 1



Amostra 24

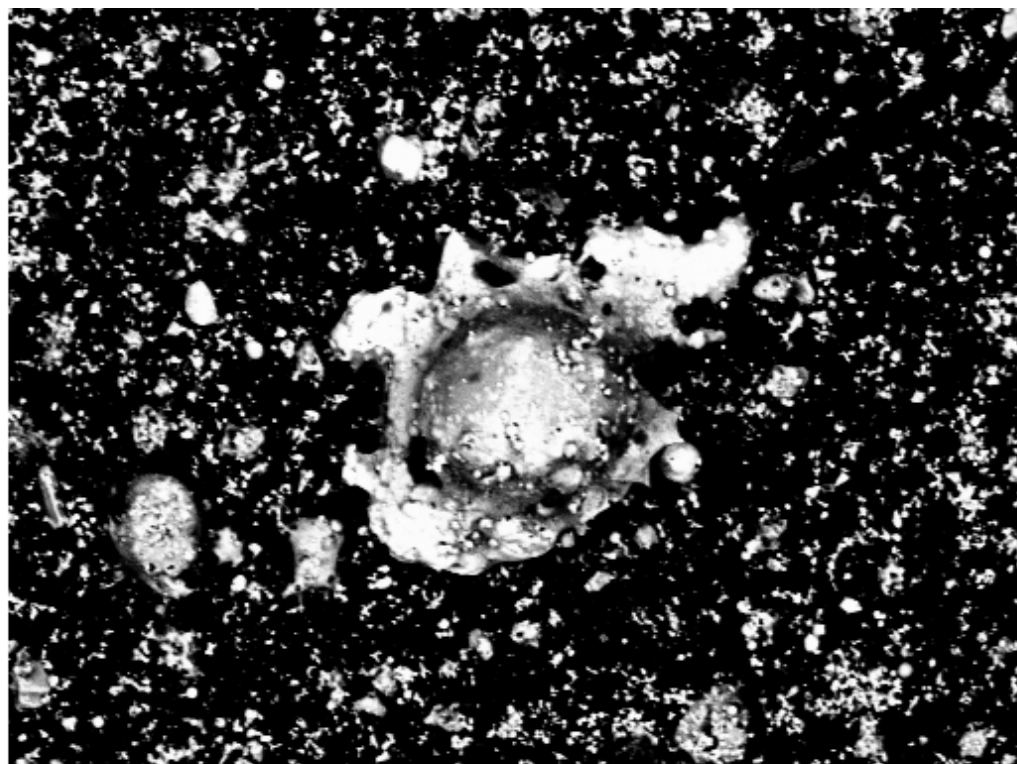


Electron Image 1



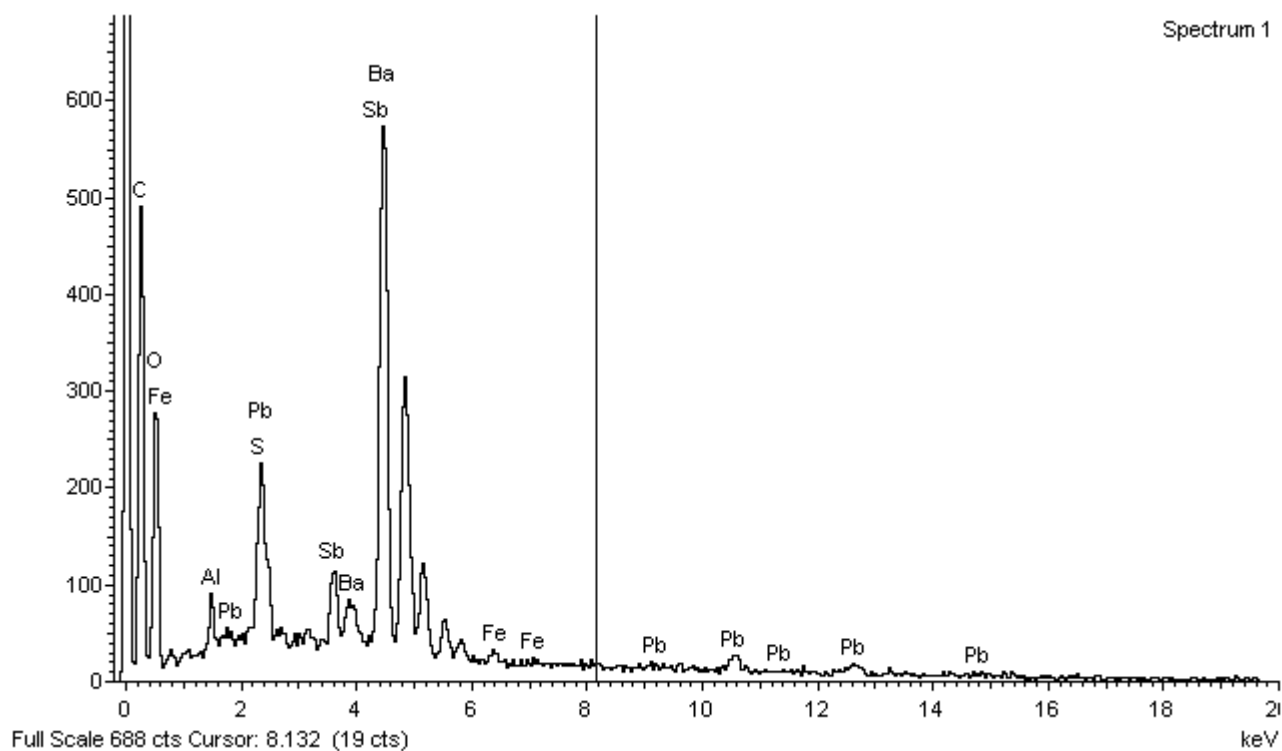
Spectrum 1

Amostra 24



200µm

Electron Image 1



Amostra 24

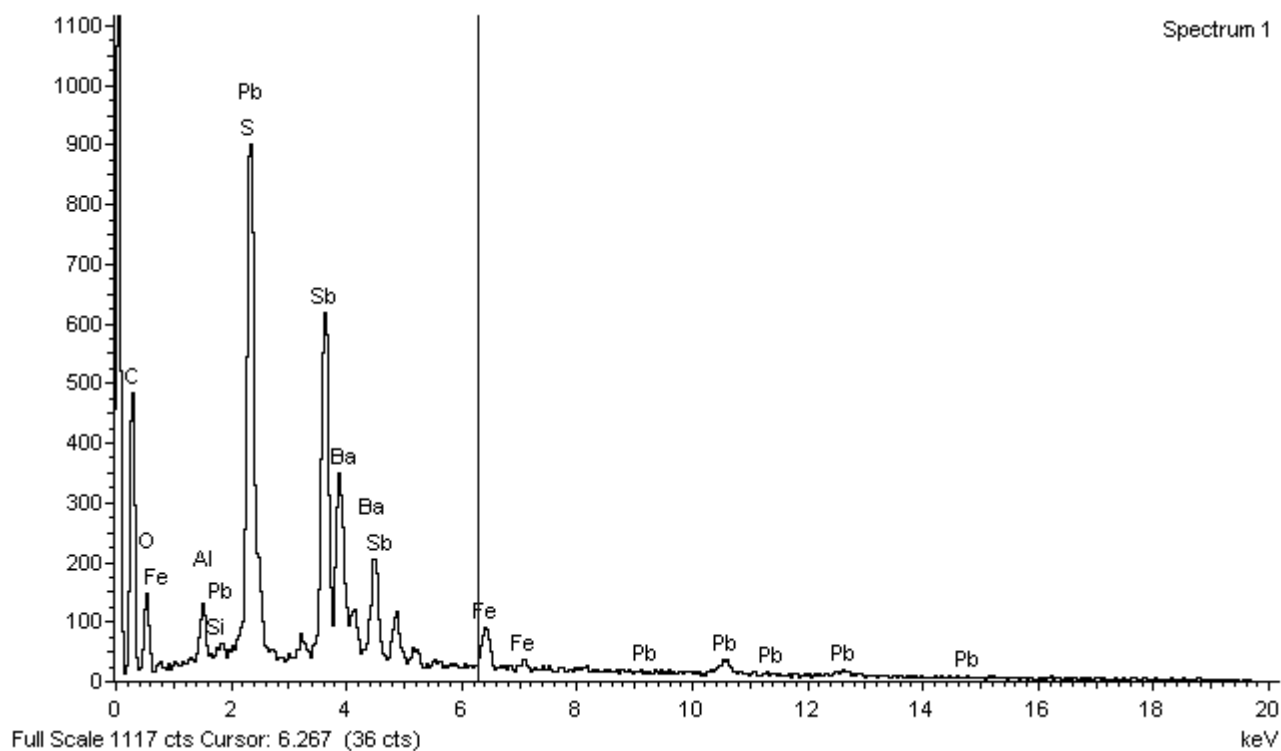
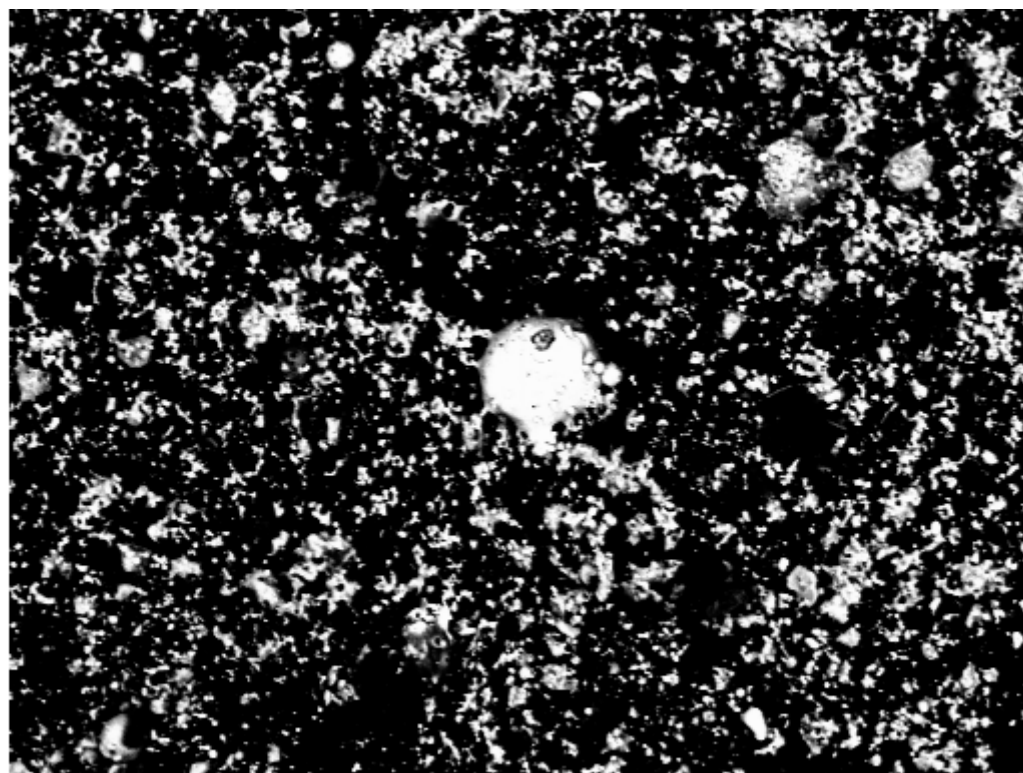


Tabela 4.5: resumo dos resultados experimentais obtidos		
Amostra	Fabricante	Elementos detectados
1	S&B - Sellier & Bellot	Fe, Al, Si, S, K
2	S&B - Sellier & Bellot	Pb, Ba
3	S&B - Sellier & Bellot	Al, Pb, Sb, Ba
4	CBC – Companhia Brasileira de Cartuchos	Al, Si, S, K
5	GFL – Giulio Flocchi, Lecco	S, Sb, Ba
6	Barnaul	Al, Pb, Zr, S, Sb, Sn, Ba
7	Federal	Al, Pb, S, Sb, Ba
8	S&B - Sellier & Bellot	Pb, S, Sb, Sn, Ba
9	EDP – Olympic Ammunition	Si, Pb, S, Sb, Ca, Ba
10	FNM – Fabrica Nacional de Munições	Pb, S, Sb, Ba
11	RP – Remington Peters	Al, Pb, S, Sb, Ba
12	HP – Hirtenberg Patronen	Al, Pb, S, Sb, Ba
13	GFL – Giulio Flocchi, Lecco	Pb, S, Sb, Ba
14	Winchester	Al, Pb, S, Sb, Ba
15	FNM – Fabrica Nacional de Munições	Al, Si, Pb, Sn, Ca, Ba, Cu
16	FNM – Fabrica Nacional de Munições	Si, Pb, S, Sb, Ba
17	FNM – Fabrica Nacional de Munições	Si, Pb, Sn, Ca, Ba
18	711 – Podolsk, Russia	Al, S, Cl, K, Sb, Ca
19	539 – Tula Cartridge Works, Russia	Hg, S, Cl, K, Sb
20	IPM – Industria Portuguesa de Munições	Não foi possível deflagrar esta escorva.
21	S\ marca	Al, Pb, S, Sb, Ba
22	Remington	Al, Pb, S, Sb, Ba
23	Flocchi	Al, Pb, S, Sb, Ba
24	Eley	Al, Pb, S, Sb, Ba, Fe

Anexo 1

Tabela de composições segundo o Aerospace Report n.º ATR-77(7915)-3

Partículas Únicas	Observações
Pb, Sb, Ba	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe, S, P, Zn (apenas na presença de Cu), Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K e Cl.
Sb, Ba	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe, S, P, Zn (apenas na presença de Cu), Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K e Cl.
Ba, Ca, Si e vestígios de S	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Al, Cu, Fe, P, Zn (apenas na presença de Cu), Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K e Cl.
Ba, Ca, Si e vestígios de Pb	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Al, Fe, S, P, K e Cl. Não podem estar presentes Cu e Zn.

Partículas Indicativas	Observações
Pb, Sb	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe, S, P, Zn (apenas na presença de Cu), Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K e Cl.
Pb, Ba	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe, S, P, Zn (apenas na presença de Cu), Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K e Cl.
Pb	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, S, Zn (apenas na presença de Cu), Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K e Cl. Não podem estar presentes Fe e P.
Ba	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe, P, Zn (apenas na presença de Cu), Ni (apenas na

	presença de Cu, Zn), K e Cl. O S apenas pode estar presente em quantidades vestigiais.
Sb	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe, S, P, Zn (apenas na presença de Cu), Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K e Cl. Raro.

Tabela de composições segundo o ENFSI Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy / Energy – Dispersive X – ray Spectrometry

<i>Partículas Únicas</i>	<i>Observações</i>
Pb, Sb, Ba	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe (vestigial), S (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn.

<i>Partículas Indicativas</i>	<i>Observações</i>
Pb, Sb	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe (vestigial), S (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn.
Pb, Ba	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe (vestigial), S (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn.
Sb, Ba e vestígios de Fe e S	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn.
Pb	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe (vestigial), S (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn.
Ba	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn. Não pode estar presente S.

Sb	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe (vestigial), S (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn.
Ba, Si, Ca e vestígios de S	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Al, Cu, Fe (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn.
Ba, Al	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Cu, Fe (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn. Não pode estar presente S.

Partículas Únicas de munições do tipo "lead free".	Observações
--	-------------

Gd, Ti, Zn	
Ga, Cu, Sn	

Partículas Indicativas de munições do tipo "lead free".	Observações
---	-------------

Ti, Zn	Podem também estar presentes: Cu, Sn, Si, Ca, Al.
Sr	

Tabela de composições segundo a Norma ASTM E 1588-07
--

Partículas Únicas	Observações
-------------------	-------------

Pb, Sb, Ba	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe (vestigial), S (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn e Zr.
------------	--

Partículas Indicativas	Observações
------------------------	-------------

Pb, Sb	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe (vestigial), S (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn e Zr.
Pb, Ba	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si,

	Ca, Al, Cu, Fe (vestigial), S (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn e Zr.
Sb, Ba e vestígios de Fe e S	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn e Zr.
Pb	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe (vestigial), S (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn e Zr.
Ba	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn e Zr. Não pode estar presente S.
Sb	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Al, Cu, Fe (vestigial), S (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn e Zr.
Ba, Si, Ca e vestígios de S	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Al, Cu, Fe (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn e Zr.
Ba, Al	Apenas os seguintes elementos podem também estar presentes: Si, Ca, Cu, Fe (vestigial), P, Zn, Ni (apenas na presença de Cu, Zn), K, Cl, Sn e Zr. Não pode estar presente S.

Partículas Indicativas de munições do tipo "lead free".	Observações
---	-------------

Ti, Zn	Podem também estar presentes: Cu, Sn, Si, Ca, Al.
Sr	

Tabela de composições conjugada

Partículas Únicas	Observações
-------------------	-------------

Pb, Sb, Ba	Podem também estar presentes apenas os elementos passíveis de fazerem parte da arma ou da munição
------------	---

	tais como: Si, Ca, Al, Cu, Fe (em reduzida quantidade), S, P, Zn, Ni, K e Cl.
Sb, Ba	Podem também estar presentes apenas os elementos passíveis de fazerem parte da arma ou da munição tais como: Si, Ca, Al, Cu, Fe (em reduzida quantidade), S, P, Zn, Ni, K e Cl.
Pb, Sn, Ba, Si, Ca	Podem também estar presentes apenas os elementos passíveis de fazerem parte da arma ou da munição tais como: Al, Cu, Fe (em reduzida quantidade), S, P, Zn, Ni, K e Cl.
Pb, Sn, Sb, Ba	Podem também estar presentes apenas os elementos passíveis de fazerem parte da arma ou da munição tais como: Si, Ca, Al, Cu, Fe (em reduzida quantidade), S, P, Zn, Ni, K e Cl.
Gd, Ti, Zn	Apenas resultantes de munições do tipo SINTOX. Podem também estar presentes apenas os elementos passíveis de fazerem parte da arma ou da munição tais como: Si, Ca, Al, Cu, Fe (em reduzida quantidade), S, P, Ni, K e Cl.
Ga, Cu, Sn	Apenas resultantes de munições do tipo SINTOX. Podem também estar presentes apenas os elementos passíveis de fazerem parte da arma ou da munição tais como: Si, Ca, Al, Fe (em reduzida quantidade), S, P, Zn, Ni, K e Cl.

Partículas Indicativas	Observações
Pb, Sb	Podem também estar presentes apenas os elementos passíveis de fazerem parte da arma ou da munição tais como: Si, Ca, Al, Cu, Fe (em reduzida quantidade), S, P, Zn, Ni, K e Cl.
Pb, Ba	Podem também estar presentes apenas os elementos passíveis de fazerem parte da arma ou da munição tais como: Si, Ca, Al, Cu, Fe (em reduzida quantidade), S, P, Zn, Ni, K e Cl.

Ba, Ca, Si e vestígios de S	Quando sejam detectadas em conjunto partículas Pb, Sn, Ba, Si, Ca. Podem também estar presentes apenas os elementos passíveis de fazerem parte da arma ou da munição tais como: Al, Cu, Fe (em reduzida quantidade), P, Zn, Ni, K e Cl.
Pb, Sn	Quando sejam detectadas em conjunto partículas Pb, Sn, Ba, Si, Ca ou Pb, Sn, Sb, Ba. Podem também estar presentes apenas os elementos passíveis de fazerem parte da arma ou da munição tais como: Si, Ca, Al, Cu, Fe (em reduzida quantidade), S, P, Zn, Ni, K e Cl.
Ti, Zn	Apenas resultantes de munições do tipo SINTOX. Podem também estar presentes apenas os elementos passíveis de fazerem parte da arma ou da munição tais como: Si, Ca, Al, Cu, Fe (em reduzida quantidade), S, P, Ni, K e Cl.

Nota: devem ser também consideradas quaisquer partículas não listadas que sejam detectadas em munições deflagradas e dotadas da morfologia correcta.

Anexo 4

C1	<p>Nas amostras recolhidas em foram detectadas partículas características de resíduos de disparo de armas de fogo com a seguinte composição genérica;</p> <p>A presença destas partículas é compatível com o disparo de uma arma de fogo, com a manipulação de uma arma de fogo ou com a proximidade ao disparo de uma arma de fogo por parte de</p>
C2	<p>A análise das amostras recolhidas em não revelou resultados significativos quanto à presença (a presença de quaisquer) partículas características de resíduos de disparo de armas de fogo.</p>
C3	<p>Nas amostras recolhidas em foram detectadas partículas características de resíduos de disparo de armas de fogo com a seguinte composição genérica</p>
C4	<p>Perante os elementos recebidos, não tendo sido recebidos outros, designadamente o vestuário envergado por aquando da ocorrência, nada mais se pode concluir.</p>
C5	<p>Nas amostras recolhidas no vestuário atribuído a foram detectadas partículas características de resíduos de disparo de armas de fogo com a seguinte composição genérica;</p> <p>A presença destas partículas é compatível com o disparo de uma arma de fogo, com a manipulação de uma arma de fogo ou com a proximidade ao disparo de uma arma de fogo por parte de enquanto envergava estas peças de vestuário.</p>
C6	<p>A análise das amostras recolhidas nas peças de vestuário atribuídas a não revelou resultados significativos quanto à presença (a presença de quaisquer) partículas características de resíduos de disparo de armas de fogo.</p>
C7	<p>A análise das amostras recolhidas nas mãos de não revelou resultados significativos quanto à presença (a presença de quaisquer) partículas características de resíduos de disparo de armas de fogo.</p>
C8	<p>Nas amostras recolhidas nas mãos de foram detectadas partículas características de resíduos de disparo de armas de fogo com a seguinte composição genérica;</p> <p>A presença destas partículas é compatível com o disparo de uma arma de fogo, com a manipulação de uma arma de fogo ou com a proximidade ao disparo de uma arma de fogo por parte de;</p> <p>A distribuição detectada indicia que tenha disparado uma arma de fogo.</p>
C9	<p>Nas amostras recolhidas nas mãos de foram detectadas partículas características de resíduos de disparo de armas de fogo com a seguinte composição genérica;</p>

	<p>A presença destas partículas é compatível com o disparo de uma arma de fogo, com a manipulação de uma arma de fogo ou com a proximidade ao disparo de uma arma de fogo por parte de</p> <p>A distribuição detectada nada indicia.</p>
C10	<p>Nas amostras recolhidas no vestuário atribuído a foram detectadas partículas características de resíduos de disparo de armas de fogo com a seguinte composição genérica</p> <p>Dado que foi vítima de um disparo que se estima tenha sido efectuado a uma distância inferior a 2m, nada se pode inferir da presença das partículas detectadas.</p>
C11	<p>As partículas detectadas são compatíveis (sem diferenças significativas) com as partículas identificadas nos elementos municipais deflagrados, analisados no âmbito da perícia de Balística.</p>
C12	<p>As partículas detectadas não são compatíveis (existem diferenças significativas) com as partículas identificadas nos elementos municipais deflagrados, analisados no âmbito da perícia de Balística.</p>

Notas:

1. Sempre que for pertinente mencionar o hiato temporal que mediou entre a ocorrência e as recolhas;
2. Quando existir material que não foi alvo de Perícia mencionar o facto nas conclusões justificando o motivo.

Bibliografia

Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Goldstein et al., KA/PP;
Electron Microscopy and Analysis, Goodhew et al., Taylor & Francis;
Physical Principles of Electron Microscopy, Ray F. Egerton, Springer;
Chemical Analysis of Firearms, Ammunition, and Gunshot Residue;
Handbook of Firearms and Ballistics;
Manual Utilizador Leica Stereoscan S260;
Manual Utilizador Link ISIS;
Manual Utilizador Leo EVO 50;
INCA Energy Operation Manual Issue 2.1;
Procedures in Electron Microscopy, Robards et al., Wiley;
Criminalistics, An Introduction to Forensic Science, Saferstein, Pearson Prentice Hall;
Current Methods in Forensic Gunshot Residues Analysis, Schwoble et al. CRC Press;
ASTM E 1588-07, Standard Guide for Gunshot Residues Analysis by Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-ray Spectrometry;
ENFSI Best Practice Manual in the Forensic Examination of Gunshot Residues;
ENFSI Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-ray Spectrometry;
Aerospace Report Nº ATR-77(7915)-3 Report on Particle Analysis for Gunshot Residue Detection;
Glossário de Termos do Armamento, Neto et al., Edições Culturais da Marinha;
Diversos artigos do Journal of Forensic Science.

Lista de referências

- [Ref. 1] - www.glockmeister.com;
- [Ref. 2] - Handbook of Firearms and Ballistics;
- [Ref. 3] - Chemical Analysis of Firearms, Ammunition, and Gunshot Residue;
- [Ref. 4] - Current Methods in Forensic Gunshot Residue Analysis;
- [Ref. 5] - Physical Principals of Electron Microscopy, Ray F. Egerton, Springer;
- [Ref. 6] - Electron Microscopy and Analysis;
- [Ref. 7] - Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis